



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**

Fakultät Maschinenwesen Institut für Werkstoffwissenschaft

Professur für Materialwissenschaft und Nanotechnik, Center for Advancing Electronics Dresden

Theoretische, skalenübergreifende Untersuchungen von Struktur-Eigenschafts- Beziehungen molekularer Materialien in der Organischen Elektronik

Dipl.-Phys. Karl Sebastian Schellhammer geb. Radke

Geboren am 27. Februar 1987 in Bautzen

Der Fakultät Maschinenwesen der
Technischen Universität Dresden vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grads

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

Eingereicht am 18.11.2019

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iv
Abkürzungsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	viii
Kurzfassung	x
Publikationsverzeichnis	xii
1 Grundlagen der Organischen Elektronik	1
1.1 Bedeutung organischer Halbleiter als Werkstoff	1
1.2 Materialanforderungen für organische Solarzellen	2
1.2.1 Aufbau und Funktionsweise von organischen Solarzellen	3
1.2.2 Einfluss molekularer Prozesse auf die Kenngrößen organischer Solarzellen	6
1.2.3 Anforderungen an Donatormaterialien	9
1.2.4 Anforderungen an Akzeptormaterialien	11
1.3 Zielstellung der Dissertation	11
2 Modellierung organischer Materialien	13
2.1 Dichtefunktionaltheorie	14
2.1.1 Theoretisches Fundament	14
2.1.2 Austausch-Korrelations-Funktionale	16
2.1.3 Basissätze	17
2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	18
2.3 Density-Functional-Tight-Binding-Theorie	19
2.4 Molekularmechaniksimulationen	20
3 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf molekularer Ebene	22
3.1 Einführung	22
3.2 Zusammenstellung methodischer Ansätze für Materialstudien	24
3.2.1 Energieniveaus	24
3.2.2 Absorptionseigenschaften	28
3.2.3 Reorganisationsenergie	30
3.2.4 Offenschaligkeit	33
3.3 BODIPYs als NIR-absorbierende Donatoren für Mehrschichtsolarzellen	39
3.3.1 Benzanellierung	41

3.3.2 Funktionalisierung an der <i>meso</i> -Position	44
3.3.3 Funktionalisierung am Bor-Atom	45
3.3.4 Funktionalisierung an der β -Position	47
3.3.5 Funktionalisierung an der α -Position	50
3.3.6 Planarisierung der Substituenten an der α -Position	53
3.3.7 Designregeln für maßgeschneiderte BODIPYs	53
3.4 Offenschalige Materialien für Anwendungen in der Organischen Elektronik	54
3.4.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzoisindol-Grundgerüst	55
3.4.2 Bisphenalenyle	58
3.4.3 Diindeno-fusionierte Bischrysene	62
3.4.4 Designregeln für offenschalige Materialien	64
3.5 Zusammenfassung	65
4 Absorption in Ladungstransferzustände an Donator-Akzeptor-Grenzflächen	67
4.1 Einführung	67
4.2 Experimentelle Befunde durch hochsensitive <i>EQE</i> -Messungen	69
4.3 Untersuchung auf der Grundlage von Einzelmolekülsimulationen	71
4.3.1 Analyse basierend auf der Potentialoberflächenmethode	71
4.3.2 Einführung der modenaufgelösten Relaxierungsenergie	72
4.3.3 Analyse basierend auf der reduzierten Relaxierungsenergie	73
4.4 Untersuchung auf der Grundlage von Molekülclustersimulationen	76
4.4.1 Methodischer Ansatz und exemplarische Anwendung auf Rubren:C ₆₀	76
4.4.2 Systematische Analyse von Donator-Akzeptor-Komplexen	79
4.4.3 Zusammenfassende Beurteilung der Molekülclustersimulationen	84
4.5 Zusammenfassung	85
5 Polykristalline Filmausschnitte für systematische Ladungstransportstudien	87
5.1 Einführung	87
5.2 Allgemeine Funktionsweise des Wachstumsalgorithmus	89
5.3 Anwendung auf sphärische Moleküle am Beispiel von C ₆₀	91
5.3.1 Wachstumsalgorithmus für sphärische Moleküle	91
5.3.2 Equilibrierung der C ₆₀ -Strukturen	95
5.3.2 Elektronentransportstudien für polykristalline C ₆₀ -Strukturen	98
5.4 Anwendung auf nicht-sphärische Moleküle am Beispiel von Pentacen	108

5.5 Anwendung auf n-dotierte C_{60} -Strukturen	111
5.6 Anwendung auf C_{60} -Pentacen-Mischstrukturen	112
5.7 Zusammenfassung	114
6 Zusammenfassung und Ausblick	117
Literaturverzeichnis	121
Danksagung	139
Selbständigkeitserklärung	141
Anhang	142

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1. Schematische Darstellung hierarchischer Materialstudien	1
Abb. 1.2. Grundprinzipien organischer Solarzellen	3
Abb. 1.3. Repräsentative Moleküle für Anwendungen in der Organischen Elektronik	4
Abb. 1.4. Stromdichte versus Spannung für eine Solarzelle mit Volumenheteroübergang	6
Abb. 2.1. Hierarchische Materialstudien verbinden mehrere Simulationsmethoden	13
Abb. 3.1. Vielfalt an Funktionalisierungsstrategien für <i>aza</i> -BODIPYs	22
Abb. 3.2. Schematische Darstellung zur Berechnung von IP und Λ_+	25
Abb. 3.3. Simulation von Energieniveaus aus CV-Messungen	26
Abb. 3.4. Simulation der Anregungsenergien in den ersten Anregungszustand	29
Abb. 3.5. Absorptionsspektren für NBN-zickzack-kantige Kohlenwasserstoffe	29
Abb. 3.6. OFET-Ladungsträgermobilität versus Reorganisationsenergie für BODIPYs	32
Abb. 3.7. Resonanzstruktur des unfunktionalisierten Bisphenalenyls IDPL-1	34
Abb. 3.8. Theoretische Beschreibung des diradikalischen Charakters y_0	35
Abb. 3.9. Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Resultaten für ΔE_{ST}	37
Abb. 3.10. Grundgerüst der BODIPYs und <i>aza</i> -BODIPYs	39
Abb. 3.11. Eigenschaften von <i>aza</i> -BODIPYs bei Benzanellierung an α - und β -Position	42
Abb. 3.12. Grenzorbitale unterschiedlicher <i>aza</i> -BODIPYs	43
Abb. 3.13. Verbindung von Funktionalisierung an der β -Position und an der α -Position	44
Abb. 3.14. Variation der Funktionalisierung an der <i>meso</i> -Position für benzanellierte BODIPYs	45
Abb. 3.15. Variation der Funktionalisierung am Bor-Atom für benz- <i>aza</i> -BODIPYs	46
Abb. 3.16. Variation der Funktionalisierung an der β -Position für benz- <i>aza</i> -BODIPYs	48
Abb. 3.17. Offenschalige benz- <i>aza</i> -BODIPYs erzeugt durch Funktionalisierung an der β -Position	49
Abb. 3.18. Variation der Funktionalisierung an der α -Position für benz- <i>aza</i> -BODIPYs	51
Abb. 3.19. Planarisierung der Substituenten an der α -Position für benz- <i>aza</i> -BODIPYs	52
Abb. 3.20. Globale Trends unterschiedlicher Funktionalisierungsstrategien für BODIPYs	54
Abb. 3.21. Resonanzstruktur von BI2-1	55
Abb. 3.22. Eigenschaften des Moleküls BI2-1	56
Abb. 3.23. Benzanellierung von BIs	57
Abb. 3.24. Variation der Seitengruppen an der Benzoisindol-Gruppe	58
Abb. 3.25. <i>OED</i> der offenschaligen Singulett-Zustände von Bisphenalenylen	59

Abb. 3.26. <i>OED</i> der Triplett-Zustände tetraradikalischer Bisphenalenyle	60
Abb. 3.27. Resonanzstruktur von IDPL-11	61
Abb. 3.28. Resonanzstrukturen unterschiedlicher Diindeno-fusionierter Bischrysene	63
Abb. 3.29. Eigenschaften unterschiedlicher Diindeno-fusionierter Bischrysene	64
Abb. 3.30. Eigenschaften von mit QDM-Einheiten funktionalisierten DFBs	64
Abb. 4.1. Intermolekularer Ladungstransferzustand an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche	67
Abb. 4.2. Auswahl an Donatoren für die Studie der Verbreiterung σ_{CT}	69
Abb. 4.3. Experimentelle <i>EQE</i> -Spektren exemplarischer Donator:C ₆₀ -Blends	70
Abb. 4.4. Relaxierungsenergien von Donator-Akzeptor-Komplexen	72
Abb. 4.5. Modenaufgelöste Beschreibung der Relaxierungsenergie	73
Abb. 4.6. Untersuchung von σ_{CT} bei Raumtemperatur	75
Abb. 4.7. Zyklus zur Analyse niederenergetischer intermolekularer CT-Absorption	77
Abb. 4.8. Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands	80
Abb. 4.9. Einfluss umgebungsinduzierter Deformation auf die Energetik von MeO-TPD	81
Abb. 4.10. Strukturelle Deformation von MeO-TPD durch umgebende C ₆₀ -Moleküle	82
Abb. 4.11. Position des niederenergetischen CT-Absorptionsmaximums E'_{max}	83
Abb. 5.1. Elektronentransfer in polykristallinen C ₆₀ -Strukturen	87
Abb. 5.2. Schematische Darstellung einer Abfolge des Wachstumsalgorithmus in 2D	90
Abb. 5.3. Schrittweises Kristallitwachstum für C ₆₀ mit anschließender Equilibrierung	92
Abb. 5.4. Repräsentative C ₆₀ -Strukturen unter Variation der mittleren Korngröße	93
Abb. 5.5. Radiale Paarverteilungsfunktionen $PVF(R)$	94
Abb. 5.6. Dichte polykristalliner C ₆₀ -Strukturen	95
Abb. 5.7. Strukturelle Ordnung in equilibrierten C ₆₀ -Strukturen	97
Abb. 5.8. Analyse der Polarisationsverschiebungen für polykristalline C ₆₀ -Strukturen	101
Abb. 5.9. Abstandsabhängigkeit des effektiven Transferintegrals für ein C ₆₀ -Dimer	102
Abb. 5.10. Parametrisierung der Transferintegrale für das C ₆₀ -Dimer	102
Abb. 5.11. Analyse des Transferintegrals des idealisierten C ₆₀ -Dimers	103
Abb. 5.12. Transferintegrale von C ₆₀ als Funktion des intermolekularen Abstands	104
Abb. 5.13. Verteilungen der Transferintegrale für polykristalline C ₆₀ -Strukturen	106
Abb. 5.14. Elektronenmobilität in C ₆₀ -Strukturen als Funktion der mittleren Korngröße	106
Abb. 5.15. Triklone Holmes-Kristallstruktur von Pentacen	109
Abb. 5.16. Repräsentative Pentacen-Strukturen unter Variation der mittleren Korngröße	110

Abb. 5.17. Repräsentative n-dotierte C_{60} -Strukturen	112
Abb. 5.18. Konstruktion einer polykristallinen C_{60} -Pentacen-Mischstruktur	113
Abb. 6.1. Schematische Darstellung hierarchischer Materialstudien	117

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
BI	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzoisindol-Grundgerüst
BP	BODIPY (4,4'-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen)
CASSCF	aus dem Englischen: <i>complete active space self consistent field</i>
CT	Ladungstransfer (aus dem Englischen: <i>charge transfer</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
DFB	Diindeno-fusioniertes Bischrysen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DFTB	Density-Functional-Tight-Binding
GGA	verallgemeinerte Gradientennäherung (aus dem Englischen: <i>generalized gradient approximation</i>)
HF	Hartree-Fock
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (aus dem Englischen: <i>highest occupied molecular orbital</i>)
HONO	höchstes besetztes natürliches Orbital (aus dem Englischen: <i>highest occupied natural orbital</i>)
IDPL	s-Indaceno[1,2,3- <i>cd</i> ;5,6,7- <i>c'd'</i>]diphenalen
LDA	lokale Dichtenäherung (aus dem Englischen: <i>local density approximation</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (aus dem Englischen: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
LUNO	niedrigstes unbesetztes natürliches Orbital (aus dem Englischen: <i>lowest unoccupied natural orbital</i>)
MD	Molekulardynamik
NIR	Nahinfrarot
NO	natürliches Orbital
NpT	isotherm-isobarisches Ensemble
NVE	mikrokanonisches Ensemble
NVT	kanonisches Ensemble
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode (aus dem Englischen: <i>organic light emitting diode</i>)
POM	Potentialoberflächenmethode
QDM	Quinodimethan
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (aus dem Englischen: <i>time-dependent density functional theory</i>)
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
α -6T	α -Sexithiophen

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit	m s^{-1}
e	Elementarladung	C
EA	vertikale Elektronenaffinität	eV
E_{CT}	adiabatische Anregungsenergie des niederenergetischen Ladungstransferzustands	eV
E_{F}	Fermi-Energie der Elektrode	eV
E_{max}	Position des Absorptionsmaximums der niederenergetischen Kante des Ladungstransferbands	eV
E_{Pol}	Polarisationsenergie	eV
EQE	externe Quantenausbeute	norm.
FF	Füllfaktor	%
g	Elektron-Phonon-Kopplung	
h	Plancksches Wirkungsquantum	eV s
$\hbar = h/(2\pi)$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	eV s
$\hbar\omega$	Energie der Molekülschwingung	eV
IQE	interne Quantenausbeute	norm.
I_{SC}	Kurzschlussstrom	mA
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte	mA cm^{-2}
IP	vertikales Ionisationspotential	eV
k_{B}	Boltzmann-Konstante	eV K^{-1}
l	Kantenlänge des kubischen Filmausschnitts	nm
m_{e}	Elektronenmasse	kg
OED	Dichte ungepaarter Elektronen	nm^{-3}
P	betragsweise Polarisationsenergie	eV
p	Wachstumswahrscheinlichkeit	
PCE	Effizienz der Solarzelle	%
PVF	Paarverteilungsfunktion	norm.
Q	atomare Ladung	C
q	Reaktionskoordinate	
r_{Int}	Interaktionsradius sphärischer Moleküle	nm
r_{Ion}	ionischer Radius	nm
r_{Kristall}	kürzester Schwerpunktabstand sphärischer Moleküle im Kristall	nm
$RMSD$	mittlere quadratische Abweichung	
S	Huang-Rhys Faktor	
T	Temperatur	K
U_{OC}	Leerlaufspannung	V
y_0	diradikalischer Charakter	
y_1	tettraradikalischer Charakter	
α	molekulare Polarisierbarkeit	\AA^3
ΔE_{DA}	Energiedifferenz zwischen dem HOMO-Niveau des Donators und dem LUMO-Niveau des Akzeptors	eV
ΔE_{ST}	adiabatischer Singulett-Triplett-Abstand	eV

Symbol	Beschreibung	Einheit
ε_0	elektrische Feldkonstante	A s V ⁻¹ m ⁻¹
ε_{ij}	Orbitalenergien ($i = j$) und Transferintegrale ($i \neq j$)	eV
ε_r	materialspezifische dielektrische Konstante	
η	mittlere Korngröße	nm ⁻³
Λ	Relaxierungs- oder Reorganisationsenergie	meV
Λ'	reduzierte Relaxierungsenergie	meV
λ	Absorptionswellenlänge	nm
μ	Ladungsträgermobilität	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
ν	Oszillatorstärke	
$\rho(\mathbf{r})$	Elektronendichte	nm ⁻³
$\tilde{\rho}$	uniform verteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1	
σ_{CT}	Verbreiterung der niederenergetischen Kante des Ladungstransferabsorptionsbands	eV

Kurzfassung

Organische Halbleiter bieten vielfältige Vorteile gegenüber konventionellen Halbleitern wie Silizium oder Galliumarsenid. Hierzu zählen beispielsweise die Strukturvielfalt der Moleküle, welche eine anwendungsbezogene Optimierung der Materialeigenschaften erlaubt, die ressourcenschonenden Herstellungsprozesse elektronischer Bauelemente oder die mechanische Flexibilität entsprechender Filme. Während organische Leuchtdioden bereits in kommerziellen Produkten eingesetzt werden und die Entwicklung hochauflösender Displays erlauben, verhindern Defizite in der Performanz den weitreichenden Einsatz von Technologien wie organischen Feldeffekttransistoren oder Solarzellen. Für die Optimierung organischer Bauelemente ist ein detailliertes Verständnis zugrundeliegender Effekte auf molekularer Ebene erforderlich. Auf diese Weise können zielgerichtet optimierte Materialien entwickelt und Veränderungen an der Architektur der Bauelemente vorgenommen werden.

Ziel dieser Dissertationsschrift ist ein Erkenntnisgewinn für niedermassige organische Halbleiter auf der Grundlage hierarchischer Materialsimulationen. Das bedeutet, dass die Eigenschaften dieser Materialklasse skalenübergreifend studiert und auf die Molekülstruktur bezogen werden. Die parallel stattfindende Modellentwicklung für die Simulation der Materialien erlaubt die systematische Studie von Molekül- und Filmstrukturen. Dies ist eine notwendige Voraussetzung, um Designstrategien für verbesserte Materialien zu definieren.

Einzelmolekülstudien auf der Grundlage quantenchemischer Methoden ermöglichen eine kriterienbasierte Vorselektion geeigneter Moleküle. Damit reduzieren sie den Aufwand für Synthese und experimentelle Charakterisierung. Exemplarisch erfolgt eine Analyse der Materialklasse der BODIPYs als nahinfrarot-absorbierende Donormaterialien für organische Solarzellen als auch für radikalische Moleküle. In beiden Fällen erweist sich die Manipulation der Grenzorbitale bzw. der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen unter anderem durch Benzanellierung, Push-Pull-Strategien sowie die Kontrolle der molekularen Sterik als zielführende Designstrategie.

Die Weiterentwicklung dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erfolgt auf der Grundlage der quantenchemischen Analyse von Molekülclustern. Auf diese Weise lassen sich intermolekulare Effekte auf Längenskalen von bis zu 5 nm systematisch analysieren. Dabei unterstützen Einzelmolekülstudien die Interpretation der Resultate und reduzieren die erforderlichen Rechenressourcen. Die Simulation niederenergetischer Ladungstransferabsorption an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche erlaubt beispielsweise die Analyse von Unordnungsprozessen und elementaren Eigenschaften organischer Materialien. Entgegen der vielfältig genutzten Marcus-Theorie zeigt sich dabei, dass sich hochenergetische molekulare Schwingungsmoden bei Raumtemperatur nicht klassisch verhalten. Hieraus folgt die Definition der temperaturabhängigen reduzierten Relaxierungsenergie, welche allein Beiträge klassischer niederenergetischer Moden berücksichtigt, oder die Nutzung alternativer Modelle zur Beschreibung von Ladungstransport. Abseits dieser Einzelmolekülbeiträge kann der Einfluss umgebungsabhängiger molekularer Deformationen durch eine Verbindung von Molekulardynamik-Simulationen und zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen beobachtet werden. In aktiven Schichten mit geringer Donatorkonzentration tragen diese neben den Beiträgen der intramolekularen, reduzierten Relaxierungsenergien dominant zur Verbreiterung niederenergetischer Ladungstransferabsorption bei. Damit führen sie in organischen Solarzellen zu einem Spannungsverlust und können in organischen Nahinfrarotdetektoren zur Erweiterung des spektroskopischen Fensters genutzt werden. Basierend auf den Resultaten lassen sich verbesserte Designregeln für Donormaterialien ableiten. Zum Beispiel können die Versteifung des molekularen Grundgerüsts oder die Anbringung kleiner funktioneller Gruppen eine Reduktion dieser Beiträge bewirken.

Auch wenn Einzelmolekül- und Molekülclustersimulationen helfen, das Verhalten von organischen Materialien in elektronischen Bauelementen und ihren Einfluss auf die Performanz zu verstehen, so gelten die extrahierten Tendenzen für weitestgehend homogene strukturelle Umgebungen. Dies ist in organischen Filmen oftmals nicht gewährleistet, was die Simulation repräsentativer Filmausschnitte motiviert. Theoretische Studien beschreiben bisher weitestgehend die Eigenschaften kristalliner oder amorpher Strukturen. Um polykristalline Filmstrukturen zu charakterisieren, eignet sich die Verbindung eines statistischen Wachstumsalgorithmus mit Kraftfeld-basierten Molekulardynamik-Simulationen. Dieser Ansatz ist für vielfältige Moleküle anwendbar und erfordert mit Kristallstrukturdaten und Kraftfeldparametern einen vergleichsweise geringen Satz an Inputinformationen. Die auf diese Weise konstruierten Strukturen stellen eine Grundlage für die systematische, ordnungsabhängige Analyse der Ladungsträgermobilität dar, wie für C_{60} demonstriert wird. Entgegen der Annahme, dass Ladungstransport mit geringerer struktureller Ordnung innerhalb des Films üblicherweise schlechter wird, zeigt sich für C_{60} , dass energetische Homogenität wichtiger sein kann als strukturelle Ordnung. In polykristallinen C_{60} -Strukturen kommt es zu einem energetischen Gefälle zwischen Molekülen an Korngrenzen und Molekülen innerhalb der Kristallite, was teilweise zu kleineren Elektronenmobilitäten als für amorphe Strukturen führt.

Mit der Abfolge aus Einzelmolekülstudien, Molekülclusteranalysen und Filmsimulationen gibt die Dissertationsschrift vertiefte Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Halbleiter und liefert zugleich methodisch neue Impulse für die weiterführende theoretische Untersuchung dieser. Über diese individuellen Fortschritte hinausgehend zeigt sie auf, dass ein Verständnis der Einzelmoleküle erforderlich ist, um Phänomene in Molekülclustern zu modellieren und zu verstehen. Zudem sind sowohl Einzelmolekül- als auch Molekülclusterstudien notwendig, um Effekte in Filmausschnitten zu beschreiben. Damit wird die Durchführung von hierarchischen Materialstudien bzw. Multiskalensimulationen weiter motiviert.

Publikationsverzeichnis

Folgende Publikationen wurden als (teilweise geteilter) Erstautor innerhalb der Promotionszeit auf dem Gebiet der Organischen Elektronik veröffentlicht:

1. Radke, K. S.; Scholz, R.; Ortmann, F.; Leo, K.; Cuniberti, G. Dynamic effects on the charge transport in an organic near-infrared absorber material. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6537–6547.
2. Radke, K. S.; Ortmann, F.; Cuniberti, G. Concepts and modeling for charge transport in organic electronic materials. *RSC Smart Mater.* **2015**, *12*, 273–308.
3. Lorenz-Rothe, M.; Schellhammer, K. S.; Jägeler-Hoheisel, T.; Meerheim, R.; Kraner, S.; Hein, M. P.; Schünemann, C.; Tietze, M. L.; Hummert, M.; Ortmann, F.; Cuniberti, G.; Körner, C.; Leo, K. From fluorine to fluorene – A route to thermally stable *aza*-BODIPYs for organic solar cell application. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1600152.
4. Schellhammer, K. S.; Cuniberti, G. Competence-based, research-related lab courses for materials modeling: The case of organic photovoltaics. *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 190–194.
5. Schellhammer, K. S.; Li, T.-Y.; Zeika, O.; Körner, C.; Leo, K.; Ortmann, F.; Cuniberti, G. Tuning near-infrared absorbing donor materials: A study of electronic, optical, and charge-transport properties of *aza*-BODIPYs. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5525–5536.
6. Gaul, C.; Hutsch, S.; Schwarze, M.; Schellhammer, K. S.; Bussolotti, F.; Kera, S.; Cuniberti, G.; Leo, K.; Ortmann, F. Insight into doping efficiency of organic semiconductors from the analysis of the density of states in n-doped C₆₀ and ZnPc. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 439–444.

Folgende Publikationen wurden als Coautor innerhalb der Promotionszeit auf dem Gebiet der Organischen Elektronik veröffentlicht:

1. Ortmann, F.; Radke, K. S.; Günther, A.; Kasemann, D.; Leo, K.; Cuniberti, G. Materials meets concepts in molecule-based electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1933–1954.
2. Kraner, S.; Widmer, J.; Benduhn, J.; Hieckmann, E.; Jägeler-Hoheisel, T.; Ullbrich, S.; Schütze, D.; Radke, K. S.; Cuniberti, G.; Ortmann, F.; Lorenz-Rothe, M.; Meerheim, R.; Spoltore, D.; Vandewal, K.; Koerner, C.; Leo, K. Influence of side groups on the performance of infrared absorbing *aza*-BODIPY organic solar cells. *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 2747–2753.
3. Wang, X.; Zhang, F.; Schellhammer, K. S.; Machata, P.; Ortmann, F.; Cuniberti, G.; Fu, Y.; Hunger, J.; Tang, R.; Popov, A. A.; Berger, R.; Müllen, K.; Feng, X. Synthesis of NBN-type Zigzag-edged polycyclic aromatic hydrocarbons: 1,9-*Diaza*-9a-boraphenylene as a structural motif. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11606–11615.
4. Vandewal, K.; Benduhn, J.; Schellhammer, K. S.; Vangerven, T.; Rückert, J. E.; Piersimoni, F.; Scholz, R.; Zeika, O.; Fan, Y.; Barlow, S.; Neher, D.; Marder, S. R.; Manca, J.; Spoltore, D.; Cuniberti, G.; Ortmann, F. Absorption tails of donor:C₆₀ blends provide insight into thermally activated charge-transfer processes and polaron relaxation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1699–1704.
5. Ma, J.; Liu, J.; Baumgarten, M.; Fu, Y.; Tan, Y.-Z.; Schellhammer, K. S.; Ortmann, F.; Cuniberti, G.; Komber, H.; Berger, R.; Müllen, K.; Feng, X. A stable saddle-shaped polycyclic hydrocarbon with

- an open-shell singlet ground state. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3280–3284.
6. Yang, C.; Schellhammer, K. S.; Ortmann, F.; Sun, S.; Dong, R.; Karakus, M.; Mics, Z.; Löffler, M.; Zhang, F.; Zhuang, X.; Cánovas, E.; Cuniberti, G.; Bonn, M.; Feng, X. Coordination polymer framework based on-chip micro-supercapacitors with AC line-filtering performance. *Angew. Chem.* **2017**, *56*, 3920–3924.
 7. Richter, M.; Schellhammer, K. S.; Machata, P.; Cuniberti, G.; Popov, A.; Ortmann, F.; Berger, R.; Müllen, K.; Feng, X. Polycyclic heteroaromatic hydrocarbons containing a benzoisindole core. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 847–852.
 8. Spoltore, D.; Hofacker, A.; Benduhn, J.; Ullbrich, S.; Nyman, M.; Zeika, O.; Schellhammer, S.; Fan, Y.; Ramirez, I.; Barlow, S.; Riede, M.; Marder, S. R.; Ortmann, F.; Vandewal, K. Hole transport in low-donor-content organic solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5496–5501.
 9. Ma, J.; Zhang, K.; Schellhammer, K. S.; Fu, Y.; Komber, H.; Xu, C.; Popov, A. A.; Hennersdorf, F.; Weigand, J. J.; Zhou, S.; Pisula, W.; Ortmann, F.; Berger, R.; Liu, J.; Feng, X. Wave-shaped polycyclic hydrocarbons with controlled aromaticity. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4025–4031.
 10. Schwarze, M.; Gaul, C.; Scholz, R.; Bussolotti, F.; Hofacker, A.; Schellhammer, K. S.; Nell, B.; Naab, B. D.; Bao, Z.; Spoltore, D.; Vandewal, K.; Widmer, J.; Kera, S.; Ueno, N.; Ortmann, F.; Leo, K. Molecular parameters responsible for thermally activated transport in doped organic semiconductors. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 242–248.
 11. Schwarze, M.; Schellhammer, K. S.; Ortstein, K.; Benduhn, J.; Gaul, C.; Hinderhofer, H.; Perdigón Toro, L.; Scholz, R.; Kublitski, J.; Roland, S.; Lau, M.; Poelking, C.; Andrienko, D.; Cuniberti, G.; Schreiber, F.; Neher, D.; Vandewal, K.; Ortmann, F.; Leo, K. Impact of molecular quadrupole moments on the energy levels at organic heterojunctions. *Nat. Commun.* **2019**, *19*, 2466.
 12. Kaiser, C.; Schellhammer, K. S.; Benduhn, J.; Siegmund, B.; Tropiano, M.; Kublitski, J.; Spoltore, D.; Panhans, M.; Zeika, O.; Ortmann, F.; Armin, A.; Meredith, P.; Vandewal, K. Manipulating the charge transfer absorption for narrowband light detection in the near-infrared. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 9325–9330.
 13. Panhans, M.; Hutsch, S.; Benduhn, J.; Schellhammer, K. S.; Nikolis, V. C.; Vangerven, T.; Vandewal, K.; Ortmann, F. Molecular vibrations reduce the maximum achievable photovoltage in organic solar cells. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1488.

1 Grundlagen der Organischen Elektronik: Wie molekulare Effekte makroskopische Charakteristika bestimmen

„The universe is made of stories, not of atoms.“

Muriel Rukeyser (1913 - 1980)

Hierarchische Materialsimulationen erlauben es, von der molekularen Struktur organischer Halbleiter ausgehend, die Eigenschaften einzelner Moleküle zu verstehen. Darauf aufbauend können intermolekulare Phänomene untersucht und Verbindungen zur molekularen Struktur hergestellt werden. Dieses Wissen ermöglicht es, Effekte in Molekulkristallen oder weniger geordneten Strukturen zu studieren. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse geben Einblicke in die Funktionsweise organischer elektronischer Bauelemente und helfen, Designstrategien für eine Optimierung der Performanz aufzustellen. Das ist die Geschichte dieser Dissertationsschrift.

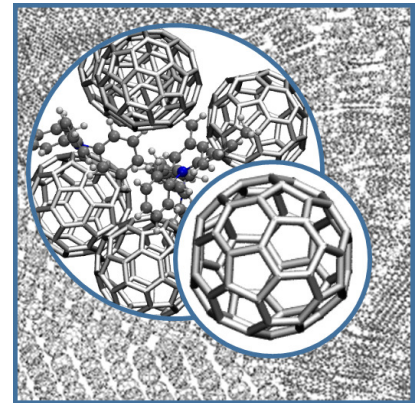


Abb. 1.1. Schematische Darstellung hierarchischer Materialstudien: Vom Einzelmolekül über Molekülcluster hin zu organischen Filmen.

1.1 Bedeutung organischer Halbleiter als Werkstoff

Egal ob Transistoren, Leuchtdioden oder Solarzellen, Bauelemente auf der Basis konventioneller Halbleiter haben das menschliche Leben drastisch verändert. Doch so vielfältig der Einsatz von Silizium oder Galliumarsenid ist, diese Materialien weisen beispielsweise durch die ressourcenaufwändige Herstellung, die Bildung spröder und bruchempfindlicher Filme oder eine geringe Funktionalisierbarkeit Nachteile auf, die das Einsatzspektrum der Bauelemente einschränken.

Die Organische Elektronik auf der Grundlage organischer Materialien hat in den letzten Jahrzehnten als komplementäre Technologie neue Möglichkeiten für Halbleiterbauelemente geschaffen. Dabei werden Filme mit Dicken teilweise unterhalb von 100 nm aus Polymeren oder niedermassigen Molekülen genutzt [20–22]. Aus der vergleichsweise schwachen intermolekularen Wechselwirkung – vor allem bestimmt durch van-der-Waals- und π - π -Kräfte – resultieren mechanische, elektronische und thermodynamische Eigenschaften, die sich vom Verhalten konventioneller Halbleiter unterscheiden [23]. In Verbindung mit vergleichsweise einfachen Herstellungsprozessen von Filmen organischer Materialien durch Aufdampfen oder aus Lösung lassen sich zum Beispiel auf Polymer substraten flexible Bauelemente herstellen [24–27]. Damit ermöglichen sie eine vielseitigere Nutzung, wie die Anwendungen in gekrümmten oder faltbaren Displays oder die aus Solarzellen bestehende Fassade des Nullenergiehauses von Taisei Corp. in Yokohama belegen. Bei letzterem kommen weitere Vorteile organischer Halbleiter zum Tragen: Organische Solarzellen weisen eine deutlich geringere Masse auf als Siliziumsolarzellen und können transparent erscheinen, sodass sie beispielsweise in Fenstern eingesetzt werden [28].

Diesen und weiteren Vorzügen organischer Halbleiter stehen deutliche Herausforderungen entgegen. Hierbei sind vor allem die geringe Lebensdauer sowie die geringe Ladungsträgermobilität anzuführen [29–32]. Während organische Leuchtdioden (OLEDs) trotz bestehender Herausforderungen bereits etabliert sind, verhindern diese Limitationen noch immer einen Einsatz organischer Solarzellen, der über einzelne Vorzeigeprojekte hinausgeht. Insbesondere Perowskit-basierte Solarzellen stellen eine vielversprechende, konkurrierende Technologie dar. Bereits innerhalb weniger Jahre konnten Effizienzen von über 20 % erreicht werden [33]. Im Vergleich dazu liegen organische Rekordsolarzellen bei Effizienzen von bis zu 17,3 % [34–36]. Eingesetzt im Solarzellenmodul reduziert sich die Effizienz auf etwa 6 % [25]. Um die Effizienz zu steigern, gab es in den letzten Jahren mehrere entscheidende Veränderungen im Solarzellenaufbau hin zur Optimierung des Lichtwegs durch oberflächenstrukturierte Substrate oder Nanopartikelarrays und zu Mehrschichtsystemen [26, 37, 38]. Neben der Verbesserung der Technologie der Bauelemente bleibt eine wesentliche Aufgabe die Entwicklung neuer, verbesserter Materialien. Dies gilt nicht nur für organische Solarzellen, sondern auch für den Einsatz in Transistoren oder Leuchtdioden. Zwar bieten organische Materialien eine nahezu unbegrenzte Vielfalt struktureller Möglichkeiten, allerdings erschweren die Wechselbeziehungen zwischen molekularer Struktur und makroskopischen Eigenschaften die zielgerichtete Optimierung.

Experimentellen Methoden bleibt nicht selten ein Einblick in physikalische Prozesse auf molekularer Ebene verwehrt. Zudem ist die Synthese und Charakterisierung neuartiger Materialien kosten- und zeitintensiv. Umso wichtiger erscheint daher die Entwicklung robuster und effizienter theoretischer Methoden zur systematischen Untersuchung organischer Materialien in Bezug auf ihre Anwendung in elektronischen Bauelementen. Hierfür ist die Betrachtung unterschiedlicher Größenordnungen erforderlich, um die in Experimenten beobachteten Phänomene mit molekularen Eigenschaften zu verknüpfen. Dabei bietet sich die Nutzung von Simulationsmethoden in Verbindung mit einer hierarchischen Vorgehensweise im Rahmen von Multiskalensimulationen an [39–42]. Es werden repräsentative Struktureinheiten, angefangen bei einzelnen Molekülen in Gasphase ($\approx 1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$) über Molekülcluster ($\approx 5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$) bis hin zu Filmausschnitten ($\approx 50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$), analysiert und die gewonnenen Erkenntnisse für die Beschreibung der nächst höheren Strukturgröße ausgenutzt. Auf diese Weise können Modelle für die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Halbleiter systematisch entwickelt und schrittweise weiterentwickelt werden. Über eine breite Anwendung der Methoden im Rahmen systematischer Materialstudien ist es möglich, ein tieferes Verständnis der Funktionsweise molekularer Materialien zu entwickeln und verbesserte Materialien zu designen. Die Herausforderung besteht dabei insbesondere in der Verbindung des scheinbar Unvereinbaren, denn mit der Verbesserung bestimmter Materialeigenschaften gehen meist Verschlechterungen anderer Eigenschaften einher. Dieses Spannungsfeld wird im Folgenden Abschnitt am Beispiel organischer Solarzellen aufgezeigt.

1.2 Materialanforderungen für organische Solarzellen

Im Folgenden wird ein Einblick in die elementaren Prozesse organischer Solarzellen gegeben, um die Verknüpfung von Materialeigenschaften und makroskopischem Verhalten des Bauelements aufzuzeigen. Dabei dienen organische Solarzellen als exemplarischer Prototyp für organische Bauelemente im Allgemeinen. Auch die Funktionsweise anderer Technologien, wie OLEDs oder organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), ist von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen geprägt.

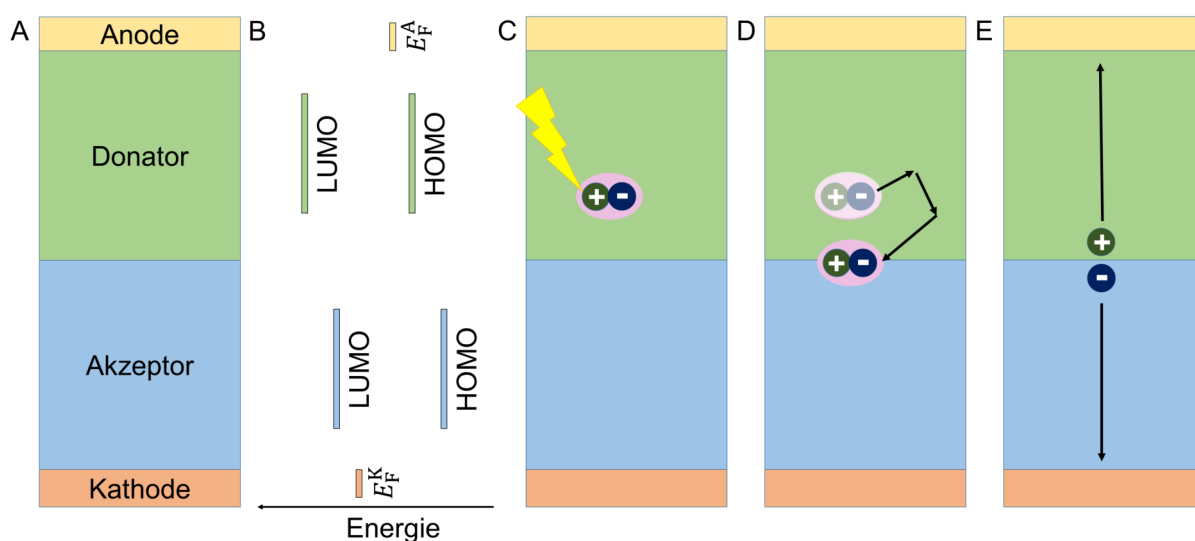


Abb. 1.2. Grundprinzipien organischer Solarzellen. (A) Vereinfachter Aufbau einer organischen Solarzelle mit planarem Heteroübergang. (B) Vereinfachte Darstellung der Lage der Energieniveaus des Donator- und Akzeptormaterials sowie der Fermi-Energien E_F der Elektroden ohne, dass die Materialien in Kontakt miteinander kommen. Im Kontakt und unter Lichteinstrahlung kommt es zu Verschiebungen der Energieniveaus sowie zu einer Abhängigkeit von der Filmdicke [43, 44]. (C) Die Absorption eines Photons im Donator führt zur Erzeugung eines Exzitons. (D) Dieses bewegt sich diffusiv in der Schicht, wobei es idealerweise innerhalb der mittleren freien Weglänge die Donator-Akzeptor-Grenzschicht erreicht, bevor es strahlend rekombiniert. (E) An der Grenzschicht kommt es über die Bildung eines Ladungstransferzustands zur Ladungstrennung, wobei sich das Elektron über das Akzeptormaterial zur Kathode und das Loch über das Donatormaterial zur Anode bewegt. Auch diese Prozesse unterliegen möglichen Rekombinationseffekten [45, 46].

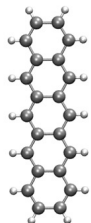
1.2.1 Aufbau und Funktionsweise von organischen Solarzellen

Solarzellen mit planarem Heteroübergang (aus dem Englischen: *planar heterojunction solar cell*) stellen die einfachste Form organischer Solarzellen mit signifikanten Effizienzen dar [47]. Im einfachsten Fall befindet sich hierbei die aktive Schicht, bestehend aus je einem separaten Donator- und Akzeptorfilm, zwischen zwei Elektroden (vgl. Abb. 1.2A). Exemplarische Materialien, wie sie auch in dieser Arbeit behandelt werden, sind in Abb. 1.3 aufgeführt.

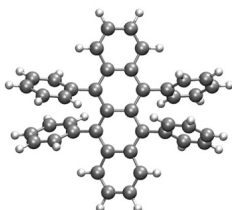
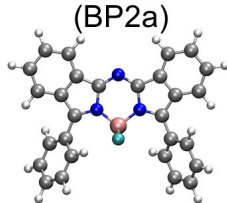
Die Funktionsweise ist entscheidend von der Lage der Energieniveaus der einzelnen Materialien abhängig. In Analogie zum Bändermodell bei Bulkmaterialien findet Elektronentransport in molekularen Materialien vor allem über das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) und Lochtransport über das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) statt. Um die für eine funktionierende Solarzelle nötige Leitergestalt der Energieniveaus zu erzielen (vgl. Abb. 1.2B), verwendet man üblicherweise aufgrund ihres tief liegenden LUMOs C_{60} oder Fullerenderivate wie PCBM (siehe Abb. 1.3) als Akzeptormaterial. In den letzten Jahren wurden zudem vielversprechende Nicht-Fulleren-Akzeptoren entwickelt [22, 36, 48]. Donatoren weisen eine größere Formenvielfalt auf, was in Unterabschnitt 1.2.3 weiterführend diskutiert wird. Beispiele sind in Abb. 1.3 aufgeführt. Indiumzinnoxid wird aufgrund seiner hohen Fermi-Energie E_F^A und Transparenz oft als Anodenmaterial genutzt. Aluminium eignet sich beispielsweise durch seine geringe Fermi-Energie E_F^K für die Kathode [22].

Donatormaterialien:

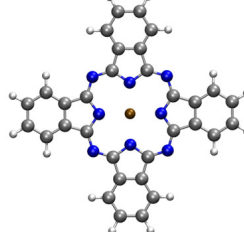
Pentacen



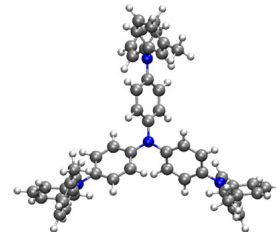
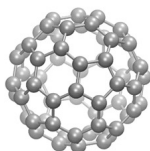
Rubren

Ph₂-benz-aza-BODIPY
(BP2a)

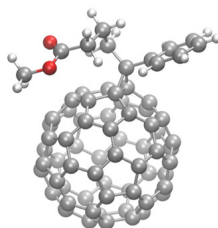
ZnPc



m-MTDATA

**Akzeptormaterialien:**C₆₀

PCBM

**Dotanten:**

2-Cyc-DMBI

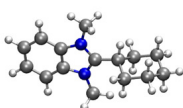
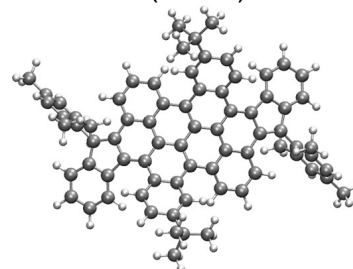
**Offenschalige Materialien:**Diindeno-fusioniertes Bischrysen
(DFB1)

Abb. 1.3. Repräsentative Moleküle für Anwendungen in der Organischen Elektronik. Farbkodierung: Kohlenstoff silber, Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Bor rosa, Fluor grün, Zink braun.

Die gezielte Wahl der Energieniveaus lässt sich aus den molekularen Prozessen von Absorption bis Ladungsträgerkollektion ableiten [46, 49]. Diese grundlegenden Phänomene sind in Abb. 1.2C-E schematisch dargestellt. Aufgrund der im Vergleich zu anorganischen Halbleitern großen Bandlücke organischer molekularer Materialien von etwa 2,5 eV bis 4 eV absorbieren diese hauptsächlich Licht innerhalb diskreter Niveaus [5, 50]. Durch die Kopplung der elektronischen Struktur an die Molekülschwingungen kann die Breite der Absorptionsbänder aber bis zu 1 eV betragen [49]. Zur Optimierung des Absorptionsspektrums der Solarzelle ist eine komplementäre und starke Absorption durch Akzeptor und Donator wünschenswert. In Verbindung mit Absorptionskoeffizienten auf der Größenordnung von 10^5 cm^{-1} können Filme mit einer Dicke von etwa 100 nm einen Großteil des einfallenden Lichts absorbieren [38].

Durch die Absorption kommt es zur Bildung eines Exzitons. Aufgrund der starken Kopplung der molekularen Schwingungen an die elektronische Struktur des Moleküls liegt dieses meist lokalisiert auf einzelnen Molekülen oder Molekülclustern als Frenkel-Exziton vor [51]. In organischen Materialien ist die Bindungsenergie eines Exzitons mit 0,5 eV bis 1,0 eV relativ groß. Dies ist auf die geringe dielektrische Konstante der Materialien – üblicherweise zwischen 2 und 5 – zurückzuführen [52]. Dadurch ist eine Trennung des Exzitons in freie Ladungsträger innerhalb der einzelnen Filme energetisch nicht möglich. Das Exziton bewegt sich als neutrales Quasiteilchen diffusiv innerhalb des Films, wobei die freie Weglänge etwa 10 nm beträgt [51].

Erreicht es durch Diffusion die Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor, kann es aufgrund des Energiegefälles (vgl. Abb. 1.2B) über die Bildung eines Ladungstransferzustands (CT-Zustands, aus dem Englischen: *charge transfer*) zur Dissoziation des Exzitons in ein freies Elektron und ein freies Loch – oft auch als Defektelektron oder Elektronenfehlstelle bezeichnet – kommen [53, 54].

Im CT-Zustand liegt das Exziton derart an der Grenzfläche vor, dass sich das Loch innerhalb der Donatorschicht und sich das Elektron innerhalb der Akzeptorschicht befindet. Idealerweise kommt es zur Dissoziation und das Loch bewegt sich innerhalb der Donatorschicht zur Anode, während das Elektron durch den Akzeptorfilm zur Kathode gelangt.

Allerdings stellen CT-Zustände durch strahlende und strahlungslose Rekombination auch eine wesentliche Verlustquelle organischer Solarzellen dar [45, 46, 53, 54]. Weitere Verluste können durch Rekombination freier Ladungsträger oder durch Energiebarrieren, sogenannte Schottky-Barrieren, an den Elektroden auftreten [32, 49]. Um eine effiziente Ableitung der Ladungsträger über die Elektroden im Sinne eines ohmschen Kontakts zu gewährleisten, ist eine Abstimmung der Energieniveaus der Materialien der aktiven Schicht mit den Fermi-Energien der Elektrodenmaterialien notwendig [55].

Aufgrund der stark begrenzten freien Weglänge der Exzitonen tragen in Solarzellen mit planarem Heteroübergang nur die Moleküle nahe der Donator-Akzeptor-Grenzfläche zum Photostrom bei, während die einzelnen Filme deutlich dicker sind. Dadurch erreichen übliche Solarzellen nur Effizienzen zwischen 1 % und 2 % [3]. Durch eine Verbesserung der Filmmorphologie – insbesondere relativ zu den Elektroden und der Donator-Akzeptor-Grenzfläche – sowie eine Weiterentwicklung des grundsätzlichen Solarzellenaufbaus konnten Effizienzsteigerungen erzielt werden [38]. Über eine Kontrolle der molekularen Orientierung von Zinkphthalocyanin-Molekülen (ZnPc, Abb. 1.3) erreichten Kim *et al.* Effizienzen von $(3,2 \pm 0,1) \%$ [56]. Bei *p-i-n* Solarzellen wird die aktive Schicht auf eine optimale Dicke reduziert. Zudem werden Transportschichten zwischen aktiver Schicht und Elektroden eingebracht. Durch diese Modifikationen kann die interne Quantenausbeute *IQE* gesteigert werden [55, 57]. Das heißt, dass mehr absorbierte Photonen in Photostrom umgewandelt werden. Weitere Verbesserungen können durch das organische Dotieren der Transportschichten erzielt werden [6, 16, 58]. Mit diesen Anpassungen steigt die Anzahl der Materialien, die für eine Solarzelle erforderlich sind und jeweils für ihren Einsatz optimiert und aufeinander abgestimmt werden müssen. Dies erfordert eine detaillierte Kenntnis der Wechselbeziehungen zwischen molekularer Struktur, zugrunde liegenden Effekten und Performanz der Solarzelle.

Deutlich höhere Effizienzen weisen Solarzellen mit Volumenheteroübergang (aus dem Englischen: *bulk heterojunction solar cell*) auf, bei welchen die aktive Schicht durch das Mischen von Donator- und Akzeptormaterialien hergestellt wird [38, 59–62]. Dabei vergrößert sich die Donator-Akzeptor-Grenzfläche, wodurch mehr Exzitonen zu freien Ladungsträgern dissoziieren. Hohe Effizienzen werden durch ein ausgeprägtes Netzwerk von Akzeptor- und Donatorphasen erzielt. Nur so können die freien Ladungsträger effizient innerhalb der entsprechenden Phasen zu den Elektroden gelangen, ohne dass erhöhte Rekombinationsraten auftreten. Entsprechend bestimmt die Morphologie der aktiven Schicht essentiell die Effizienz der Solarzelle [38, 54, 63]. Eine Verbesserung der Solarzelleneigenschaften kann mittels Optimierung der Morphologie über eine Variation von Prozessgrößen, wie zum Beispiel der Substrattemperatur oder der Aufdampftrate, erzielt werden [3, 63, 64]. Auch für Solarzellen mit Volumenheteroübergang können zusätzliche Transportschichten zwischen der aktiven Schicht und den Elektroden zu Verbesserungen der Eigenschaften führen [38]. Unter anderem blockieren diese „falsche“ Ladungsträger, sodass die Rekombination freier Ladungsträger in der Nähe der Elektroden verhindert wird [57, 65].

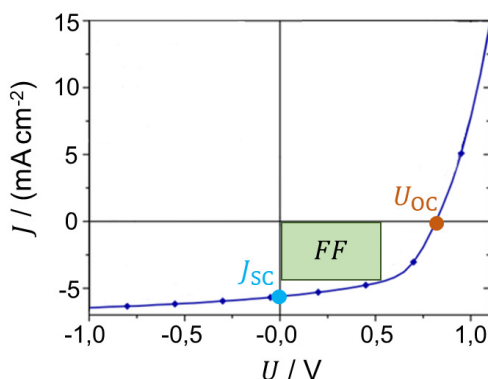


Abb. 1.4. Stromdichte versus Spannung für eine Solarzelle mit Volumenheteroübergang. Die Messung erfolgte unter Lichteinstrahlung [3].

1.2.2 Einfluss molekularer Prozesse auf die Kenngrößen organischer Solarzellen

Eine quantitative Beurteilung der Solarzellen erfolgt anhand mehrerer makroskopischer Kenngrößen. Spektroskopische Messungen vergleichen das Verhältnis aus Photonen einer bestimmten Energie E , die auf die Solarzelle treffen, mit Elektronen, die in den Elektroden eingefangen werden. Das dabei bestimmte Verhältnis ergibt die externe Quantenausbeute $EQE(E)$. Diese ist direkt mit der internen Quantenausbeute $IQE(E)$ verknüpft. Mit der Reflexion \tilde{R} und der Transmission \tilde{T} der Solarzelle gilt der folgende Zusammenhang

$$IQE(E) = \frac{EQE(E)}{1 - \tilde{R} - \tilde{T}}. \quad (1.1)$$

Neben diesen spektralen Größen gibt die Messung der Kennlinie einer Solarzelle Aufschluss über ihre Effizienz (siehe Abb. 1.4). Der maximale Strom der Solarzelle bei fehlender Widerstandsbelastung ($U = 0$ V) wird durch den Kurzschlussstrom I_{SC} beschrieben. Die Leerlaufspannung U_{OC} definiert die maximale Spannung, welche die Solarzelle erzeugt. Das Produkt beider Größen beschreibt die virtuelle maximale Leistung einer Solarzelle, die sich aus einem rechteckigen Kurvenverlauf ergeben würde. Die Abweichung der Kennlinie von diesem idealen Kurvenverlauf wird durch den Füllfaktor FF erfasst

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{SC} U_{OC}}. \quad (1.2)$$

P_{\max} ist dabei die reelle maximale Leistung der Solarzelle, die sich aus dem, der Kennlinie eingeschriebenen, Rechteck größtmöglicher Fläche bestimmen lässt (siehe Abb. 1.4). Gemäß der Definition von FF ergibt sich der Wirkungsgrad organischer Solarzellen PCE (aus dem Englischen: *power conversion efficiency*) wie folgt

$$PCE = \frac{P_{\max}}{P_{\text{Licht}}} = \frac{I_{SC} U_{OC} FF}{P_{\text{Licht}}}, \quad (1.3)$$

mit P_{Licht} der Leistung des eingestrahlt Lichts.

U_{OC} , I_{SC} und FF hängen sensibel von den verwendeten Materialien und deren molekularen Charakteristika ab. Der Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung U_{OC} und den Energieniveaus der Materialien in der aktiven Schicht erscheint für Solarzellen mit planarem Heteroübergang auf den ersten Blick relativ einfach [66]

$$U_{\text{OC}}^{\text{max}} = \frac{1}{e} \left(\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{Donator}} - \varepsilon_{\text{LUMO}}^{\text{Akzeptor}} \right) = \frac{1}{e} \Delta E_{\text{DA}}, \quad (1.4)$$

mit $\varepsilon_{\text{HOMO}}^{\text{Donator}}$ der Energie des HOMO des Donators und $\varepsilon_{\text{LUMO}}^{\text{Akzeptor}}$ der Energie des LUMO des Akzeptors in der aktiven Schicht. Beide Energieniveaus beschreiben den Abstand der Quasi-Fermi-Level der Elektronen und Löcher.

Damit wäre eine Vergrößerung der Effizienz der Solarzelle über eine Anpassung der Energieniveaus der Materialien der aktiven Schicht relativ einfach realisierbar. Dies gelingt in der Realität aber nur zu einem gewissen Grad [61]. Zum einen würde eine solche Optimierung eine systematische Vergrößerung der Bandlücke sowohl für den Donator als auch für den Akzeptor nach sich ziehen, um das in Abb. 1.2B aufgezeigte Verhältnis der Energieniveaus zueinander aufrechtzuerhalten. Dies würde eine Blauverschiebung der Absorptionsmaxima bedeuten und zudem die elektrische Kopplung an übliche Elektrodenmaterialien aufgrund hoher Energiebarrieren deutlich verschlechtern.

Zum anderen kann die aus Formel (1.4) gewonnene Leerlaufspannung $U_{\text{OC}}^{\text{max}}$ gemäß Widmer *et al.* nur als Maximalwert der Solarzelle bei einer Temperatur von 0 K angesehen werden, weil in der Solarzelle vorhandene Verlustprozesse vernachlässigt werden [66]. Üblicherweise beträgt die Reduktion von U_{OC} durch solche Effekte etwa 0,2 V bis 0,7 V [67]. Wie von Vandewal *et al.* aufgezeigt, ergibt sich die reale Leerlaufspannung U_{OC} gemäß [68]

$$U_{\text{OC}} = \frac{E_{\text{CT}}(T)}{e} + \frac{k_{\text{B}}T}{e} \ln \left[\frac{h^3 c^2 J_{\text{SC}}}{2\pi e f (E_{\text{CT}} - \Lambda_{\text{DA}})} \right] + \frac{k_{\text{B}}T}{e} \ln(EQE_{\text{EL}}). \quad (1.5)$$

Der erste Term beschreibt den direkten Zusammenhang zu E_{CT} , der Energiedifferenz zwischen dem relaxierten niederenergetischen angeregten CT-Zustand und dem relaxierten Grundzustand. Bei angelegter Leerlaufspannung U_{OC} ist kein Photostrom messbar. Das bedeutet, dass bei dieser Spannung alle Ladungsträger in CT-Zuständen rekombinieren, woraus die direkte Proportionalität in Gleichung (1.5) folgt. E_{CT} ist selbst temperaturabhängig und geht für $T \rightarrow 0$ K gegen $eU_{\text{OC}}^{\text{max}}$ [66].

Der zweite Term beschreibt strahlende Rekombinationseffekte [53]. Diese hängen über die Kurzschlussstromdichte J_{SC} logarithmisch von der Einstrahlintensität ab. Des Weiteren beinhaltet dieser Term eine Abhängigkeit von der Relaxierungsenergie¹ des Donator-Akzeptor-Komplexes Λ_{DA} . Diese beschreibt die als Folge des Ladungstransfers an der Grenzfläche stattfindenden Strukturrelaxierungen. Die Absorptionsstärke in den CT-Zustand f berücksichtigt die Abhängigkeit der Rekombinationseffekte von der Kopplung der Grenzorbitale von Donator- und Akzeptormaterial.

Der dritte Term berücksichtigt nichtstrahlende Rekombinationseffekte [45, 69]. Er zeigt eine logarithmische Abhängigkeit von der integrierten externen Elektrolumineszenz-Quantenausbeute EQE_{EL} . Diese beschreibt das Verhältnis aus emittierten Photonen gegenüber den Ladungsträgern, die aus den Elektroden in die Solarzelle eingebracht werden.

Damit wird über Gleichung (1.5) der komplexe Zusammenhang zwischen U_{OC} und molekularen Prozessen deutlich. Indirekt fließt dabei auch der Einfluss der Morphologie der Donator-Akzeptor-Grenzfläche ein [46, 70]. Wie Fusella *et al.* zeigten, können Verlustprozesse durch delokalisierte CT-Zustände als Folge kristalliner Filmstrukturen deutlich reduziert werden [67]. Entsprechend der zentralen Bedeutung von E_{CT} und Λ_{DA} für die Performanz der Solarzelle wird in Kapitel 4 eine neue Methode zur Vorhersage dieser Größen unter expliziter Berücksichtigung von Konformationseffekten präsentiert und diskutiert. Dabei setzen sich beide Größen aus einem Zusammenspiel aus

¹ Im Folgenden wird in Relaxierungs- und Reorganisationsenergie unterschieden. Erstere beschreibt den Relaxierungsprozess infolge einer Ladungsänderung. Im Unterschied hierzu erfasst die Reorganisationsenergie alle aus einer Ladungstransferreaktion resultierenden Relaxierungseffekte (vgl. Abb. 3.2).

Einzelmoleküleigenschaften und intermolekularen Wechselwirkungen zusammen, was die Anwendung hierarchischer Simulationsmethoden motiviert.

Darüber hinaus zeigt sich auch eine Abhängigkeit des Kurzschlussstroms I_{SC} von molekularen Prozessen. Allgemein ist I_{SC} definiert durch

$$I_{SC}(E) = e \int_{\Delta E_{DA}}^{\infty} \tilde{N}_{ph}(E) EQE(E) dE, \quad (1.6)$$

mit $\tilde{N}_{ph}(E)$ dem Spektrum der Lichtquelle. Das Integral wird durch das Shockley-Queisser-Limit eingeschränkt [71]. So werden Photonen mit Energien unterhalb der Bandlücke der Materialien nicht absorbiert, sodass diese nicht zum Photostrom beitragen. Gleichzeitig geht die zusätzliche Energie von höherenergetischen Photonen dissipativ verloren. Für organische Materialien mit einer üblichen Bandlücke von 1,1 eV folgt damit eine maximale Effizienz von 29 %. Gemäß Gleichung (1.6) kann durch eine Reduktion von ΔE_{DA} eine Vergrößerung von I_{SC} erfolgen. Dies steht aber im Widerspruch zu U_{OC} gemäß Gleichung (1.4). Während beispielsweise eine ausgeprägte CT-Absorption zu einer Vergrößerung von I_{SC} beiträgt, sinkt U_{OC} [3]. Dies stellt auch eine Herausforderung für Solarzellen dar, die im nahinfraroten (NIR) Spektralbereich absorbieren.

Insgesamt wird der Kurzschlussstrom von der Absorptionseffizienz, den Ladungstransportprozessen, Rekombinationseffekten und Injektionsbarrieren bestimmt [55, 72]. Zudem kann das Shockley-Queisser-Limit durch die Ausnutzung von Singulett-Spaltung (aus dem Englischen: *singlet fission*) bei der Lichtabsorption umgangen werden [42, 73, 74]. Dabei spaltet sich ein Singulett-Exziton in zwei Triplett-Exzitonen, wodurch die Anzahl an erzeugten Ladungsträgern je absorbiertem Photon verdoppelt werden kann. Offenschalige Materialien, die hierfür als geeignet erscheinen, werden in Kapitel 3 systematisch untersucht. Eine etablierte Strategie zur Verbesserung des Kurzschlussstroms ist die Vergrößerung der Filmdicke der aktiven Schicht. Dies führt jedoch nicht selten zu einer simultanen Verringerung des Füllfaktors FF [3, 54]. Im Gegensatz hierzu wurden optimierte Werte für FF für Solarzellen mit Filmdicken unterhalb 100 nm erzielt [75]. Entsprechend bedeutsam ist eine starke Absorption durch die Materialien der aktiven Schicht.

Der Füllfaktor FF wird von allen in Unterabschnitt 1.2.1 beschriebenen elementaren Prozessen innerhalb der Solarzelle beeinflusst [76]. Neben der formellen Definition in Gleichung (1.2) kann diese Größe als Maß verstanden werden, wie einfach durch Licht erzeugte Ladungsträger in den Elektroden unter Einwirkung des intrinsischen Potentials sowie der angelegten Spannung gesammelt werden. Im Falle einer rechteckigen Strom-Spannungs-Kurve, wenn also eine Erhöhung der angelegten Spannung keine Verringerung des Stroms zur Folge hat, erreicht FF 100 %. Aufgrund des Verhaltens der Solarzelle als Diode kommt es in der Realität jedoch zu einem exponentiellen Verhalten statt einer Sprungfunktion [76]. Zudem führen unterschiedliche Effekte, wie Vorwiderstände und das Auftreten von Leckströmen aufgrund von Nebenwiderständen, zu Verlusten. Der erste Effekt steht in Verbindung mit einer ungeeigneten Abstimmung der Energieniveaus und Fermi-Energien der einzelnen Materialien, was unter anderem durch das Einbringen zusätzlicher Schichten, wie in *p-i-n* Architekturen, abgeschwächt werden kann [55, 76]. Zusätzlich wird FF von morphologischen Effekten beeinflusst [77–79]. So sinkt FF mit sinkender Ladungsträgermobilität, das heißt, mit einer Verschlechterung der Transporteigenschaften. Aber auch I_{SC} kann für Materialien mit kleiner Mobilität von eben dieser abhängen [72].

Zusammenfassend zeigt sich, dass FF , ebenso wie I_{SC} und U_{OC} , von Prozessen auf molekularer Ebene bestimmt wird. Hieraus lassen sich bereits komplexe Anforderungsprofile für Donator- und Akzeptormaterialien ableiten, die zusätzlich zu den beschriebenen Phänomenen und Größen auch die Herstellungsverfahren der Solarzellen sowie ökonomische Faktoren berücksichtigen.

1.2.3 Anforderungen an Donatormaterialien

Es existiert eine große Vielfalt an Materialklassen, die bereits als Donatoren in organischen Solarzellen Anwendung fand. Dennoch ist es ein steter Optimierungsprozess, durch die Entwicklung neuer Materialklassen oder die zielgerichtete Funktionalisierung bestehender Materialien die Effizienz und Lebensdauer der Bauelemente weiter zu erhöhen. Dabei lassen sich aus den bestehenden Studien vielfältige, zum Teil gegensätzliche Anforderungen ableiten [49, 80, 81]:

- (1) **Starke, breitbandige Absorption:** Dies ist eine Voraussetzung für eine hohe EQE und damit einen hohen Kurzschlussstrom I_{SC} . Für Mehrschichtsolarzellen ergibt sich zugleich der Bedarf nach komplementär absorbierenden Molekülen, um das Sonnenspektrum effizient abzudecken.
- (2) **Kompatible Energieniveaus:** Entsprechend Gleichung (1.4) sollte das HOMO des Donators möglichst tief liegen, was zu einer hohen Leerlaufspannung U_{OC} führt. Dies sorgt zugleich für eine gute Persistenz gegenüber Oxidationsprozessen. Die Energie des LUMOs an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche sollte wenige 100 meV oberhalb des LUMOs des Akzeptors liegen, um eine effiziente Exzitonendissoziation zu gewährleisten [66]. Doch auch tieferliegende CT-Zustände können durch gezielte Anpassung die Exzitonendissoziation verbessern [82]. Weil in optimierten Solarzellen zwischen aktiver Schicht und den Elektroden zusätzliche Transportschichten eingesetzt werden, sollte das HOMO des Donators in einem Energiebereich liegen, für den entsprechende Materialien für die Herstellung eines ohmschen Kontakts verfügbar sind.
- (3) **Gute Mobilitäten für Exzitonen und Löcher:** Zur Reduktion von Rekombinationseffekten sowohl vor als auch nach der Exzitonendissoziation sind hinreichend gute Transporteigenschaften nötig [72]. Kenngrößen sind dabei zum einen die Reorganisationsenergie Λ , die als Energiebarriere möglichst klein sein sollte, und zum anderen der Orbitalüberlapp zwischen benachbarten Molekülen [7, 31, 80]. Um letzteres zu erhöhen, sind für übliche Donatormaterialien eine π - π -Stapelung der Moleküle und somit eine gewisse langreichweitige Ordnung von Vorteil. Weiterhin beeinflusst die strukturelle und energetische Unordnung im System die Transporteigenschaften [7, 31, 83, 84]. Kristalline Strukturen weisen meist hohe Mobilitäten auf. Allerdings sind diese Strukturen aufgrund hoher Oberflächenrauigkeit schwierig in Solarzellen einsetzbar, weil es an den Grenzen zu benachbarten Schichten zu Kurzschlüssen kommen kann [76]. Polykristalline Strukturen mit Kristalliten von mehreren Nanometern Durchmesser liefern insgesamt meist beste Eigenschaften. Im Falle von Donator-Akzeptor-Blends ist die Ausbildung separater Phasen, und damit hinreichend ausgeprägter Perkulationsnetzwerke, für einen effizienten Ladungstransport notwendig.
- (4) **Geeignete Mischung mit dem Akzeptormaterial im Blend:** Neben der Ausbildung von Perkulationsnetzwerken ist zugleich eine gute Durchmischung beider Phasen wichtig [63, 77–79]. Zu große Kristallite einzelner Materialien führen zu größeren Rekombinationsraten – ähnlich wie bei Solarzellen mit planarem Heteroübergang. Hinsichtlich der Donator-Akzeptor-Grenzfläche konnte durch Vandewal *et al.* eine Erhöhung der Leerlaufspannung U_{OC} durch eine Reduktion der Grenzfläche erzielt werden [70].
- (5) **Geeignete elektrostatische Eigenschaften:** In den letzten Jahren zeigten mehrere Studien die Bedeutung von Dipol- und Quadrupolmomenten sowie der dielektrischen Konstante für die Performanz von Solarzellen [44, 52, 85, 86]. Elektrostatische Wechselwirkungen erzeugen in geordneten Strukturen das sogenannte Kristallfeld, was die Energielandschaft in den

geordneten Bereichen aber auch an Grenzflächen beeinflusst. So wirkt sich zum Beispiel die Ausrichtung der Quadrupolmomente an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche bei hinreichend ausgeprägter Ordnung auf die Ladungstrennung aus. Insbesondere die Komponente des Quadrupoltensors in Richtung der π -konjugierten Ebene der Moleküle erzeugt entweder ein energetisches Gefälle zur Grenzfläche hin oder von der Grenzfläche weg und beeinflusst dadurch sowohl I_{SC} als auch FF [16, 86].

- (6) Gute Synthetisierbarkeit: Abseits der Eigenschaften eines Materials ist die Herstellung ein entscheidender Faktor, da sie den Preis bestimmt. Dabei sollte die Synthese in möglichst wenigen Schritten bei gleichzeitig hoher Ausbeute der Zwischenprodukte und des Endprodukts realisierbar sein. Ein weiteres Kriterium ist, dass die Ausgangsstoffe kommerziell verfügbar sind und damit möglichst einfach und kostengünstig erworben werden können.
- (7) Gute Sublimierbarkeit und Photostabilität: Für die Herstellung von organischen Solarzellen mittels Aufdampfens ist eine hinreichend ausgeprägte thermische Stabilität der Moleküle notwendig, sodass diese sublimiert werden können, ohne dass es zu thermischen Zersetzungsreaktionen kommt. Verminderte Stabilität, beispielsweise durch die teilweise Abspaltung von Seitengruppen, kann zu einer erhöhten Dichte an Fangstellen (aus dem Englischen: *traps*) in der aktiven Schicht führen, was die Effizienz der Solarzelle vermindert [8]. Die Stabilität der Moleküle sollte auch in der elektrochemischen Umgebung innerhalb der Solarzelle sowie unter Lichteinstrahlung hinreichend gewährleistet sein, damit die Solarzelle eine ausreichende Lebensdauer aufweist [29, 87].
- (8) Gute Löslichkeit in einer Vielzahl von Lösungsmitteln: Für die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen ist es wichtig, dass sich diese in verschiedenen Lösungsmitteln gut lösen. Dies ist zugleich eine Voraussetzung für die Herstellung von Solarzellen aus Lösung [87].

Diese Eigenschaften sind eng mit der Gestalt des einzelnen Moleküls verknüpft und lassen sich durch chemische Funktionalisierung variieren. Dabei verhalten sich die einzelnen Parameter teilweise gegensätzlich: Während zum Beispiel die Vergrößerung der Konjugation nicht selten zu einer Verbesserung der Transporteigenschaften führt, wird gleichzeitig das HOMO-Level angehoben, was eine Verringerung der Leerlaufspannung U_{OC} nach sich zieht [3, 80]. Funktionalisierungen von Molekülen zur Erhöhung der dielektrischen Konstante führen nicht selten zu unerwünschter Entmischung von Donator- und Akzeptormolekülen in der aktiven Schicht [52]. Oder bei der Abstimmung der LUMO-Niveaus von Donator- und Akzeptormolekülen ist eine Balance aus niedrigen Spannungsverlusten und effizienter Exzitonendissoziation herzustellen [46, 54, 69].

Die Formenvielfalt von Donatoren wird exemplarisch in Abb. 1.3 deutlich. Historisch handelt es sich bei den Molekülen zum Teil um organische Farbstoffe, die durch strukturelle Weiterentwicklungen optimiertes Verhalten für die Anwendung in Solarzellen aufweisen. Diese Weiterentwicklungen sind dabei nur bedingt zielgerichtet, weil sich die Materialanforderungen noch nicht hinreichend genau kontrollieren lassen oder komplexe Abhängigkeiten unterschiedlicher Aspekte noch ungenügend verstanden sind. Insbesondere die Zusammenhänge zwischen Molekülgestalt, Prozessparametern und Filmbildung sind trotz einiger vielversprechender Studien weitreichend ungeklärt [31, 38, 76, 83, 88, 89].

1.2.4 Anforderungen an Akzeptormaterialien

Für Akzeptormaterialien gelten weitestgehend ähnliche Anforderungen wie für Donatoren [22, 36, 48]. Diese sollten jedoch möglichst hohe Elektronenmobilitäten und recht tiefe Energie-Niveaus aufweisen. Weit verbreitet ist vor allem der Einsatz von Fullerenen und deren Derivaten. Allerdings weisen diese eine vergleichsweise schwache Absorption auf. Durch die begrenzten Möglichkeiten der Funktionalisierung dieser Moleküle lassen sich ihre Eigenschaften aber nur begrenzt optimieren [22].

Allerdings haben sich die weitestgehend sphärische Gestalt und die Symmetrie der Moleküle als große Vorteile erwiesen [22]. Die Ladungsträgermobilitäten sind isotrop verteilt und verändern sich nur geringfügig mit der Ordnung der Moleküle. Das heißt, dass selbst ungeordnete Strukturen Elektronenmobilitäten aufweisen, die sich auf der gleichen Größenordnung wie im Einkristall befinden [90]. Die atomaren Ladungen sind sehr klein und gleichmäßig über das Molekül verteilt, sodass C_{60} weder ein Dipolmoment, noch ein Quadrupolmoment aufweist. Dadurch ist die energetische Unordnung im Film vergleichsweise gering und die Energetik an Grenzflächen relativ kontrollierbar.

Die sphärische Gestalt führt außerdem zu einer optimalen Filmbildung. Zum einen kommt es in Donator-Akzeptor-Blends bevorzugt zu einer Phasentrennung auf der Größenordnung einiger Nanometer. Zum anderen passen sich die Moleküle gut an die Strukturen der Donatoren an, sodass es zu einer kompakten Ausbildung von Donator-Akzeptor-Grenzflächen kommt. Dabei ist der Orbitalüberlapp zwischen beiden Spezies nur relativ schwach von der Rotation der Akzeptoren abhängig, was die Effizienz der Exzitonendissoziation steigert.

Planare Moleküle weisen hingegen anisotrope Überlapp- und Transportverteilungen auf. Bei ungeeigneter Orientierung von Donatoren und Akzeptoren zueinander führt dies zu einer Reduktion der Effizienz. Außerdem können beide Materialspezies auf der Größenordnung mehrerer Mikrometer entmischen. Trotz dieser Herausforderungen konnten in den letzten Jahren auch vielversprechende Solarzellen unter Verwendung nicht-sphärischer Akzeptoren mit Leerlaufspannungen U_{OC} von über 1 eV bei gleichzeitig zufriedenstellenden Kurzschlussströmen I_{SC} hergestellt werden [22, 48, 54, 91]. Yuan *et al.* gelang es kürzlich, eine Einschicht-Solarzelle mit einer Effizienz von 15,7 % unter Nutzung des Akzeptors Y6 herzustellen, welche nahezu die besten Mehrschicht-Solarzellen übertrifft [36]. Durch die ausgeprägte Absorption dieser Moleküle ist neben einer Abstimmung der LUMO-Niveaus zwischen Donator und Akzeptor auch eine Abstimmung der HOMO-Niveaus für hohe Effizienzen entscheidend [22, 69].

Im Folgenden wird stets C_{60} als Akzeptor behandelt, weil dieses Molekül immer noch weit verbreitet eingesetzt wird – insbesondere in vakuumprozessierten Solarzellen – und vielfältige experimentelle Daten verfügbar sind, die eine Kalibrierung der präsentierten Simulationsmethoden erlauben.

1.3 Zielstellung der Dissertation: Von molekularen Größen zu makroskopischem Verhalten dank hierarchischer Materialsimulationen

Entsprechend den Chancen und Herausforderungen bei der Entwicklung organischer Solarzellen im Speziellen und organischer elektronischer Bauelemente im Allgemeinen hat diese Dissertationschrift zum Ziel, Simulationsmethoden zu verfeinern, weiterzuentwickeln und auf exemplarische Forschungsfragen anzuwenden. Hierdurch werden auf molekularer Ebene Einblicke in komplexe Prozesse gewonnen und Designregeln für organische Materialien entwickelt.

Die Arbeit gliedert sich hierarchisch nach der Größe und Komplexität der zu untersuchenden Strukturen und Phänomene, um jeweils experimentelle Beobachtungen mit molekularen Parametern zu verbinden und einen systematischen Erkenntnisprozess zu vollziehen. Die hierarchische Vorgehensweise erlaubt zudem eine Reduktion der Rechenressourcen. Auf diese Weise wird eine zukünftige Anwendung der Methoden für ausgedehnte Materialstudien unter Einbezug von Methoden des Maschinellen Lernens unterstützt [92, 93].

Nach einer kurzen Darstellung der Grundlagen der verwendeten Simulationsmethoden in Kapitel 2 widmet sich Kapitel 3 der kleinsten Struktureinheit organischer Bauelemente: den Eigenschaften einzelner Moleküle. Es wird eine Toolbox zum systematischen Materialstudium basierend auf Einzelmolekülparametern eingeführt und auf unterschiedliche Materialklassen angewandt. Experimentelle Methoden werden ressourcenbedingt nur begrenzt der Strukturvielfalt organischer Materialien gerecht. An dieser Stelle soll die Toolbox helfen, potentielle Kandidaten bereits vor ihrer Synthese kriterienbasiert zu selektieren. Dabei werden die Lage der Energieniveaus, die Absorptionseigenschaften, der Ladungstransport basierend auf der Reorganisationsenergie sowie bei Bedarf der offenschalige Charakter radikalischer Moleküle berücksichtigt. Die Toolbox wird auf die Klasse der BODIPYs als vielversprechendes Material für Nahinfrarot-absorbierende Donatoren sowie offenschalige Moleküle angewandt, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu untersuchen und darauf aufbauend Designregeln zu entwickeln.

In Kapitel 4 wird eine Verbindung zwischen Einzelmoleküleigenschaften und dem Einfluss kurzreichweitiger intermolekularer Wechselwirkungen hergestellt. Wie Gleichung (1.5) aufzeigt, führen strahlende Verlustprozesse an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche zu einer Reduktion der Leerlaufspannung U_{OC} . Diese resultieren aus einer Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands. Die Modellentwicklung für diese Verbreiterung beginnt über die Relaxierungsenergie des Donator-Akzeptor-Komplexes Λ_{DA} auf der Grundlage von Einzelmolekülstudien. Daraus können Erkenntnisse über die Zusammensetzung der thermisch angeregten Verbreiterung gewonnen werden. Über die Einbeziehung der umgebenden Moleküle in Simulationen von Molekülclustern können diese Resultate weiter konkretisiert und ergänzt werden. Hierfür wird eine Methode präsentiert, die durch die explizite Behandlung dynamischer Effekte umgebungsinduzierte Moleküldeformationen berücksichtigt. Es können dadurch experimentelle Befunde für die Verbreiterung und Position der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands reproduziert werden, woraus sich neue Erkenntnisse zur Entwicklung verbesserter Donatoren gewinnen lassen.

Langreichweitige Effekte werden in Kapiteln 3 und 4 durch empirische Korrekturterme oder effektive Modelle unter Annahme einer isotropen Polarisationsumgebung behandelt. Bei Phänomenen wie dem Ladungstransport in organischen polykristallinen Filmen ist aber die konkrete Morphologie entscheidend. Hierzu wird in Kapitel 5 eine Methode zur Konstruktion wohldefinierter polykristalliner Strukturen präsentiert und exemplarisch auf Testsysteme angewandt. Zudem wird für C_{60} demonstriert, wie basierend auf den Strukturen in Verbindung mit Einzelmolekül- und Clusteruntersuchungen eine systematische Analyse des Ladungstransports in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße realisiert werden kann.

Die Dissertationsschrift endet mit einer Zusammenfassung und einer übergeordneten Einordnung der Methoden und Resultate in Kapitel 6.

2 Modellierung organischer Materialien: Zwischen Performanz und Genauigkeit

„Kein Ziel ist so hoch, dass es unwürdige Methoden rechtfertigte.“

Albert Einstein (1879 - 1955)

Hierarchische Materialstudien überspannen mehrere Größenordnungen und erfordern damit die Verbindung unterschiedlicher Simulationsmethoden. Dabei bewegen sie sich im Spannungsfeld aus Performanz und Genauigkeit, das es verlangt, Systemgrößen, Simulationsressourcen sowie die Annahmen der Methoden gegenseitig abzuwiegen. Dies gelingt nur unter Kenntnis der theoretischen Grundlagen der Methoden, denen sich dieses Kapitel übersichtsweise annimmt.

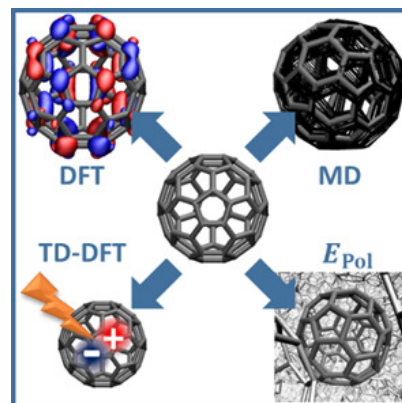


Abb. 2.1. Hierarchische Materialstudien verbinden mehrere Simulationsmethoden.

Experimentelle Methoden bieten nicht selten nur unzureichenden Einblick in die molekulare Dimension von Phänomenen organischer Halbleiter. Aus diesem Grund entstanden in den vergangenen Jahrzehnten vielzählige Simulationsmethoden, die Einzelmoleküleigenschaften, Molekülcluster oder Filmausschnitte adressieren.

Als Folge der fortschreitenden Weiterentwicklung von Computerarchitekturen, die zur Entwicklung immer leistungsfähigerer Hochleistungsrechner führt, sind in den letzten Jahren zwei Trends in der Modellierung organischer Materialien zu beobachten. Zum einen kommt es zur Entwicklung von umfassenderen Modellen für die Berechnung komplexer Materialeigenschaften. Hier sind vor allem die Anwendungen von *ab initio* Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur und Absorptionseigenschaften hervorzuheben. Dazu gehören unter anderem der selbst-konsistente *GW*-Ansatz sowie fortgeschrittene post-Hartree-Fock (HF) Methoden wie Møller-Plesset-Störungstheorie oder Coupled-Cluster-Ansätze [94–101]. Diese können mittlerweile auf experimentell relevante Molekülgrößen angewandt werden und erlauben die quantitative Reproduktion und Vorhersage experimenteller Befunde, ohne empirische Daten zu benötigen. Zum anderen werden größere räumliche und zeitliche Ausdehnungen für Materialsimulationen zugänglich. Simulationen der Molekulardynamik (MD) können mit Hilfe semi-empirischer Kraftfelder mittlerweile Prozesse über mehrere Nanosekunden hinweg für Systeme mit mehr als einer Millionen Atome beschreiben [90, 102, 103].

Mit diesen Trends ist eine wesentliche Grundlage für Multiskalensimulationen gelegt, weil traditionelle Methodenlimitationen allmählich aufgelöst werden. So erlauben zum Beispiel *ab initio* Methoden exemplarische Kalibrierungsrechnungen für DFT-Studien, Coarse-Grained Methoden die Verschmelzung von DFT-Simulationen und semi-klassischer Molekularmechanik oder MD-Simulationen die Kalibrierung von Kontinuumsmethoden [40, 104–106]. Auf diese Weise können systematisch molekulare Größen mit makroskopischen Phänomenen verbunden werden, wo Experimente nicht selten nur exemplarische Einblicke geben.

Die Methodenentwicklungen und -anwendungen dieser Dissertation setzen auf unterschiedlichen Längenskalen an, um dieses Ziel heutiger Materialsimulationen zu unterstützen und das Anwendungsspektrum, insbesondere im Hinblick auf die Durchführung systematischer Materialstudien, zu erweitern. Im Folgenden werden die in dieser Dissertationsarbeit verwendeten methodischen Ansätze in ihren Grundzügen präsentiert, um eine kritische Auseinandersetzung mit den einzelnen Methoden in den weiteren Kapiteln zu ermöglichen.

2.1 Dichtefunktionaltheorie: Vielseitiger Einblick in die elektronische Struktur

2.1.1 Theoretisches Fundament

Im Vergleich zu anderen quantenchemischen Methoden bietet die Dichtefunktionaltheorie (DFT) für vielzählige Materialien eine gute Balance aus nötigen Rechenressourcen, Genauigkeit und Vielfalt in der Anwendbarkeit. Insbesondere bei der Charakterisierung molekularer, organischer Materialien stellt sie die am häufigsten angewandte Methode dar. Obgleich quantitative Vorhersagen experimenteller Resultate nicht immer möglich sind, werden experimentelle Trends meist reproduziert. Damit bietet sie sich insbesondere für vergleichende Studien innerhalb ähnlicher Materialien an.

Die theoretische Grundlage dieser Methode besteht in den Theoremen von Hohenberg und Kohn [107, 108]. Hiernach wird jedes System wechselwirkender Teilchen in einem externen Potential $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (zum Beispiel das Coulomb-Potential der Atomrümpfe) – bis auf eine Konstante – eindeutig durch die Grundzustandselektronendichte $\rho_0(\mathbf{r})$ beschrieben. Der Hamiltonoperator eines solchen Systems \hat{H} , gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_i^{N_e} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \hat{V}_{\text{ee}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_i^{N_e} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.1)$$

mit \hat{T} und \hat{V}_{ee} den Operatoren der kinetischen Energie und der Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung, ist somit bis auf eine konstante Verschiebung in der Energie vollständig durch $\rho_0(\mathbf{r})$ beschrieben. Dabei beschreibt N_e die Anzahl an Elektronen im System. Bei gültiger Spinrentartung beschränkt sich die Behandlung auf N gefüllte Orbitale.

Zudem existiert ein universelles Funktional $E[\rho](\mathbf{r})$, das für jedes $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ gültig ist und dessen globales Minimum der Grundzustandsenergie des Systems entspricht. Die dazugehörige Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, die das Funktional minimiert, ist die Grundzustandselektronendichte $\rho_0(\mathbf{r})$. Folglich erlaubt das Funktional die exakte Charakterisierung des Grundzustands des Vielteilchensystems. Entsprechend Gleichung (2.1) ergibt sich $E[\rho](\mathbf{r})$ zu

$$E_{\text{HK}}[\rho](\mathbf{r}) = T[\rho](\mathbf{r}) + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{\text{ee}}[\rho](\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Dies bildet den fundamentalen Rahmen der Dichtefunktionaltheorie und stellt ein Verfahren zur systematischen Behandlung von Vielteilchensystemen dar.

Das Funktional ist allerdings nur für wenige Systeme exakt bekannt. Die Anwendung auf übliche Vielteilchensysteme wird erst durch die Näherung von Kohn und Sham möglich [108, 109]. Dieses ersetzt das ursprüngliche Vielteilchenproblem durch ein Problem wechselwirkungsfreier Teilchen, welche die gleiche Elektronendichte definieren. Gleichzeitig wird die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ aus Ein-Elektronen-Funktionen $\{\varphi_i\}$ konstruiert

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.3)$$

Der Faktor 2 in Gleichung (2.3) resultiert dabei aus der hier angenommenen Spinentartung der Orbitale.

Gemäß diesem Ansatz lässt sich Gleichung (2.2) umschreiben zu

$$E_{\text{KS}}[\rho](\mathbf{r}) = T_0[\rho](\mathbf{r}) + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[\rho](\mathbf{r}) + E_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

wobei $T_0[\rho](\mathbf{r})$ nun nicht-wechselwirkende Teilchen beschreibt

$$T_0[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \int d^3r |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.5)$$

Der Term $E_{\text{Hartree}}[\rho](\mathbf{r})$ beschreibt die Coulombwechselwirkung der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ mit sich selbst in der Hartree-Näherung

$$E_{\text{Hartree}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (2.6)$$

Basierend auf Gleichung (2.4) kann der Grundzustand des Systems unter Verwendung von Variationsrechnungen bestimmt werden

$$\frac{\delta E_{\text{KS}}}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \varphi_i^*(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.7)$$

woraus sich die Kohn-Sham-Gleichungen ergeben

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

$\frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ beschreibt dabei das Grundzustandspotential $V_{\text{XC}}^{\text{GS}}[\rho](\mathbf{r})$. Die Eigenwerte ϵ_i stellen formal Ein-Teilchen-Energien dar. Sie haben aber als Lagrange-Parameter nur begrenzt eine physikalische Bedeutung.

Der Grundzustand des Systems kann nun aus einer selbst-konsistenten Rechnung unter Verwendung der Gleichungen (2.3) und (2.8) ermittelt werden. Dabei wird die Genauigkeit der Rechnung von der Wahl des Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r})$ und des Basissatzes bestimmt [110]. Letzterer dient zur Beschreibung der Ein-Elektronen-Funktionen $\{\varphi_i\}$, die näherungsweise als Linearkombination sogenannter Basisfunktionen dargestellt werden.

Während die ersten vier Terme in Gleichung (2.4) numerisch gut handhabbar sind, beinhaltet das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r})$ alle unbekannten Anteile zum Energiefunktional, das heißt alle Vielteilcheneffekte. Damit stellt Gleichung (2.8) noch immer eine exakte Lösung des Vielteilchenproblems dar. Allerdings ist die explizite Form von $E_{\text{XC}}[\rho](\mathbf{r})$ unbekannt und es kommt zur Anwendung von Näherungen, die im Folgenden näher beschrieben werden.

2.1.2 Austausch-Korrelations-Funktionale

Exakte Darstellungen des Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[\rho](\mathbf{r})$ lassen sich nur für Ein-Elektronen-Systeme und das freie Elektronengas finden [108, 111]. Für organische Materialien werden hingegen meist sogenannte Hybridfunktionale angewandt. Diese verbinden einen exakten Austauschterm basierend auf HF-Theorie

$$E_X^{\text{HF}}[\rho](\mathbf{r}) = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \int d^3r_1 d^3r_2 \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_j(\mathbf{r}_2) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \quad (2.9)$$

mit lokalen Dichtefunktionalen (LDA), für die $E_{XC}[\rho](\mathbf{r})$ lokal nur von $\rho(\mathbf{r})$ an dieser Position \mathbf{r} abhängig ist, oder Gradientennäherungen (GGA), für die $E_{XC}[\rho](\mathbf{r})$ durch $\rho(\mathbf{r})$ als auch $\nabla\rho(\mathbf{r})$ an dieser Position \mathbf{r} beschrieben wird. Letzteres führt zu einer verbesserten Bestimmung von Molekülgeometrien, Schwingungsspektren oder Grundzustandsenergien.

Der für organische Materialien verbreitetste Ansatz stellt das Hybridfunktional B3LYP dar [112, 113]. Dieses verbindet das Becke-88-Austauschfunktional mit dem von Lee, Yang und Parr formulierten Korrelationsfunktional, die jeweils GGA-Ansätze darstellen, sowie dem LDA-Korrelationsfunktional nach Vosko, Wilk und Nusair [114–116]. Insgesamt weist dieses Funktional einen Anteil von 20 % exaktem Austausch auf. Es ist zu beachten, dass diese Ansätze bei der strukturellen Beschreibung organischer Moleküle an der Berücksichtigung von langreichweitigen Wechselwirkungen, wie Dispersionskräften, scheitern [111]. Dieses Defizit kann durch die Nutzung semi-empirischer Ansätze korrigiert werden [117].

Sogenannte Meta-Hybrid-GGA-Funktionale gehen über Hybridfunktionale hinaus. Indem sie semi-lokale Beiträge besser berücksichtigen und Fehler von GGA, wie den Selbstwechselwirkungsfehler, korrigieren, können gute Resultate für die Beschreibung der elektronischen Struktur erzielt werden [118]. Diese Funktionale beinhalten zusätzlich zur Abhängigkeit von $\nabla\rho(\mathbf{r})$ explizite Abhängigkeiten von der Dichte der kinetischen Energie $\tau(\mathbf{r})$ und/ oder von $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ [119, 120]. Damit weisen sie auch eine verbesserte Beschreibung langreichweiter Wechselwirkungen auf [121, 122]. Im Folgenden wird M06-2X genutzt, das 54 % exakten Austausch aufweist [120].

Zur Verbesserung der Beschreibung langreichweitiger Wechselwirkungen wurden auch langreichweitig-korrigierte Funktionale entwickelt. Dabei wird der Zwei-Elektronen-Operator $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Beitrag getrennt [123]

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1 - \text{erf}(\gamma \cdot |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{\text{erf}(\gamma \cdot |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2.10)$$

wobei erf die Standardfehlerfunktion und γ einen zu optimierenden Parameter darstellen. Der erste, kurzreichweitige Term beinhaltet die Austauschwechselwirkungen. Innerhalb des zweiten, langreichweitigen Terms werden Orbital-Orbital-Austauschwechselwirkungen mit Hilfe des HF-Austauschintegrals aus Gleichung (2.9) beschrieben. Damit erlaubt γ eine Balance aus DFT- und HF-Austauschwechselwirkungen bei mittleren Elektronenabständen $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Für die langreichweitige Korrektur von B3LYP führen Ansätze basierend auf Gleichung (2.10) zu unzufriedenstellenden Ergebnissen. Das von Yanai *et al.* entwickelte CAM-B3LYP Funktional basiert darum auf der Verallgemeinerung [124]

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\gamma \cdot |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)]}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\gamma \cdot |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (2.11)$$

mit den zusätzlich zu optimierenden Parametern α und β . Für diese gelten die Relationen $0 \leq \alpha \leq 1$, $0 \leq \beta \leq 1$ sowie $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$. $\alpha = 0,2$ und $\beta = 0,0$ bilden das CAM-B3LYP Funktional auf das B3LYP Hybrid-Funktional ab. Beste Resultate werden üblicherweise mit der Parameterabstimmung $\alpha = 0,19$, $\beta = 0,46$ und $\gamma = 0,33$ (analog zu den Studien von Tawada *et al.* [123]) gefunden, weswegen diese Konfiguration auch im Folgenden Verwendung findet [124].

Das von Okuno *et al.* entwickelte systematische Verfahren zur Optimierung der einzelnen Parameter kann zu einer weiteren Verbesserung der Genauigkeit führen [125, 126]. Aufgrund der damit verbundenen Erhöhung der Rechenressourcen erscheint es bezogen auf den heutigen Stand der Technik als ungeeignet für ausgedehnte Materialstudien. Diese zielen zudem primär auf eine Vorhersage von Trends zwischen Molekülen anstatt einer quantitativen Vorhersage experimenteller Werte ab, weswegen von einer Anwendung dieses Verfahrens im Folgenden abgesehen wird.

2.1.3 Basissätze

Für die Lösung des selbst-konsistenten Problems, das aus Gleichungen (2.3) und (2.8) folgt, ist auch die Beschreibung der Ein-Elektronen-Funktionen $\{\varphi_i\}$ entscheidend. Um die Rechenressourcen zu begrenzen, werden Atomorbitale als endliche Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt [110]. Dabei haben sich Gauß-Typ-Basisfunktionen aufgrund ihrer besseren numerischen Handhabbarkeit gegenüber Slater-Typ-Basisfunktionen etabliert. Durch diese Näherungen resultiert jedoch nicht selten eine Abhängigkeit der physikalischen Zielgrößen von der Größe des Basissatzes [127–130].

Im Folgenden kommen vor allem zwei Typen von Basissätzen zum Einsatz: (i) Basissätze entwickelt von Pople und (ii) korrelationskonsistente Basissätze entwickelt von Dunning [110, 131, 132]. Erstere sind Split-Valence-Basissätze und folgen der Notation $U\text{-VWG}^2$ als sogenannter Double-Zeta-Basissatz³ (zwei Basisfunktionen beschreiben jedes Valenzorbital) oder $U\text{-VWXG}$ als Triple-Zeta-Basissatz (drei Basisfunktionen beschreiben jedes Valenzorbital) [131, 133–135]. Dabei entspricht U jeweils der Anzahl an Gauß-Typ-Basisfunktionen, die zur Darstellung von Atomorbitalen der Kernschalen genutzt werden. Die folgenden Buchstaben beschreiben jeweils die Anzahl an Gauß-Typ-Basisfunktionen, welche die einzelnen Basisfunktionen der Valenzorbitale aufspannen. Diese haben unterschiedliche räumliche Ausdehnungen und erlauben so eine Anpassung der Elektronendichte an die Umgebung.

Werden darüber hinausgehend Basisfunktionen der nächst höheren Schale in die Beschreibung der Atomorbitale mit einbezogen, zum Beispiel d -Orbitale zur Beschreibung von Kohlenstoffatomen, spricht man von sogenannten Polarisationsfunktionen [134, 136, 137]. Dies wird in der Notation der Basissätze durch einen Stern (nur für Elemente ab der 2. Reihe des Periodensystems) oder zwei Sterne (auch für H und He) vermerkt. Auf diese Weise wird die Flexibilität der Darstellung der Atomorbitale weiter erhöht, weil eine asymmetrische Anordnung um den Kern als Folge der Präsenz von Nachbaratomen möglich wird.

Um das langreichweitige Verhalten der Orbitale zu optimieren, ist es zudem möglich, weitere Gauß-Typ-Basisfunktionen mit kleinem Exponenten hinzuzufügen [138]. In diesem Fall spricht man von diffusen Basisfunktionen. Diese eignen sich insbesondere zur Beschreibung von Systemen mit

² Das „G“ innerhalb der Notation vermerkt, dass es sich um Gauß-Typ-Basisfunktionen handelt.

³ „Zeta“ leitet sich aus der ursprünglichen Verwendung des griechischen Buchstabens ζ zur Beschreibung des Exponenten von Slater-Typ-Basisfunktionen ab [110].

schwach gebundenen Elektronen wie Anionen. Aufgrund des erhöhten Rechenaufwands findet dies in dieser Arbeit keine Anwendung. In den anionischen Zuständen der in dieser Arbeit behandelten organischen Moleküle sind die zusätzlichen Elektronen weitestgehend über das gesamte Molekül delokalisiert, was diese Entscheidung rechtfertigt.

Für die Berechnung von Energieniveaus in Gasphase wird in der Arbeit zudem der korrelations-konsistente cc-pVTZ Basissatz genutzt [127, 132, 139]. Diese Klasse von Basissätzen konvergiert unter Verwendung empirischer Extrapolationstechniken systematisch gegen den Grenzfall eines kompletten Basissatzes. Im Gegensatz zu Split-Valence-Basissätzen beinhalten diese ausschließlich Basisfunktionen für die Atomorbitale der Valenzelektronen. Bei dem hier verwendeten Basissatz handelt es sich um einen Triple-Zeta-Basissatz unter Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen.

Als Alternative zu diesen lokalen Basissätzen kann die Elektronendichte auch mit Hilfe einer finiten Anzahl an ebenen Wellen dargestellt werden [108]. Dies bietet sich insbesondere bei der Beschreibung periodischer Systeme an. Dieser Ansatz wird zumeist in Kombination mit einem effektiven Kernpotential genutzt, sodass der Basissatz erneut ausschließlich die Valenzelektronendichte beschreibt. Darüber hinaus existieren auch Hybridformen, die atomzentrierte Gauß-Typ-Basisfunktionen mit ebenen Wellen kombinieren [140]. Während die erste Darstellung zur Repräsentation der Wellenfunktionen genutzt wird, dient die zweite Formulierung zur Berechnung der Elektronendichte.

2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie: Einblick in Anregungszustände

Dichtefunktionaltheorie erlaubt eine Beschreibung der Eigenschaften des Grundzustands molekularer Materialien. Die Charakterisierung von Anregungszuständen, wie es für die Simulation von Absorptions- und Emissionsspektren notwendig ist, erfordert hingegen die Erweiterung auf zeitabhängige äußere Potentiale $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ und die Untersuchung der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ unter dem Einfluss dieser. Das zeitabhängige äußerere Potential bildet dabei beispielsweise einen Laserimpuls ab.

Die theoretische Grundlage der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) bietet das Runge-Gross-Theorem, wonach eine bijektive Abbildung zwischen $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ und $\rho(\mathbf{r}, t)$ für einen gegebenen Anfangszustand Ψ_0 existiert [108, 141–143]. Damit stellt es das Analogon zu den Theoremen von Hohenberg und Kohn für zeitabhängige Potentiale dar. Durch diese Bijektivität wird $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$, bis auf eine zeitabhängige Konstante, durch $\rho(\mathbf{r}, t)$ bestimmt. Damit geht einher, dass die Wellenfunktion des Systems, bis auf eine zeitabhängige Phase, ein Funktional von Dichte und Anfangszustand darstellt

$$\Psi(t) = e^{-i\beta(t)} \Psi[\rho, \Psi_0](t). \quad (2.12)$$

Bei der Bestimmung des Erwartungswerts von Operatoren \hat{A} , die zeitabhängig aber nicht Funktional der Zeit sind, hebt sich der Phasenfaktor heraus, sodass sich dieser eindeutig aus einem Funktional von ρ und Ψ_0 ergibt

$$A[\rho, \Psi_0](t) = \langle \Psi[\rho, \Psi_0](t) | \hat{A}(t) | \Psi[\rho, \Psi_0](t) \rangle. \quad (2.13)$$

Erneut kann über die Definition eines Kohn-Sham-Systems, das heißt die Repräsentation der Dichte des wechselwirkenden Vielteilchensystems durch die Dichte eines Systems nicht-wechselwirkender Teilchen mit Ein-Teilchen-Potential, der Rechenaufwand deutlich reduziert werden. Dabei wird das Kohn-Sham-System entsprechend dem Runge-Gross-Theorem durch den Anfangszustand Φ_0 sowie

die Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ beschrieben, womit das externe Potential $V_{\text{KS}}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ einhergeht. Analog zu Gleichung (2.3) ergibt sich die Dichte zu

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N f_i(t) |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (2.14)$$

mit $f_i(t)$ den Besetzungszahlen der N Orbitale. Entsprechend einer optischen Anregung sind diese ebenfalls zeitabhängig. Die Wellenfunktionen $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ erfüllen nun die zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{KS}}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t). \quad (2.15)$$

Entsprechend Gleichung (2.8) setzt sich das externe Potential des Kohn-Sham-Systems wie folgt zusammen

$$V_{\text{KS}}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t) + V_{\text{Hartree}}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t) + V_{\text{XC}}[\rho; \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t). \quad (2.16)$$

$V_{\text{ext}}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ beschreibt das angelegte, zeitabhängige externe Feld – beispielsweise den Laserpuls, der auf das System wirkt. Für $V_{\text{XC}}[\rho; \Psi_0, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ finden analog zur zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie Näherungen Anwendung, wie sie in Unterabschnitt 2.1.2 exemplarisch beschrieben wurden. Im Falle von TD-DFT erfasst das Austausch-Korrelations-Potential den Unterschied zwischen dem Kohn-Sham-System mit Startzustand Φ_0 und dem wechselwirkenden System mit Startzustand Ψ_0 , sodass dieses ein Funktional beider Zustände darstellt.

Für die Berechnung optischer Anregungen, wie sie in dieser Dissertation erfolgen, stellen beide Startzustände Grundzustände dar. Diese können aufgrund der Theoreme von Hohenberg und Kohn eindeutig durch die Dichte $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, t = 0)$ beschrieben werden und aus zeitunabhängigen DFT-Rechnungen bestimmt werden. Observablen ergeben sich damit innerhalb von TD-DFT allein als Funktionale der Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$, wobei Gleichung (2.15) die Propagation des Systems in einem bestimmten zeitabhängigen externen Potential $V_{\text{ext}}[\rho; \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ erlaubt [143, 144]. Über die zeitabhängige Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ kann beispielsweise eine Analyse der dynamischen Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ erfolgen. Aus deren Residuen und Polen ergeben sich die Anregungsenergien E_{exc} und die Oszillatorstärken ν der elektronischen Übergänge.

Zur numerischen Umsetzung dieser Berechnungen entstanden vielfältige Näherungen und methodische Weiterentwicklungen [143]. Quantenchemische Codes nutzen üblicherweise standardmäßig das auf der linearen Antworttheorie basierende Verfahren nach Casida [142].

Im Folgenden wird einheitlich für DFT- als auch TD-DFT-Simulationen das Programm GAUSSIAN09 verwendet [145].

2.3 Density-Functional-Tight-Binding-Theorie: Größere Systeme, weniger Variabilität

Der Density-Functional-Tight-Binding (DFTB) Ansatz erlaubt ebenfalls die Untersuchung der elektronischen Struktur molekularer Systeme [146]. Durch die Verwendung weiterer Näherungen sind die benötigten Rechenressourcen im Vergleich zu DFT geringer. Darum bietet sich DFTB insbesondere für die Simulation der Dynamik molekularer Strukturen unter Berücksichtigung der elektronischen Struktur für DFT übersteigende Systemgrößen ($\lesssim 1000$ Atome) und Zeitskalen ($\lesssim 100$ ps) an. Für

kovalente Systeme liefert der verwendete Tight-Binding-Ansatz, der Elektronen als fest gebunden an den Atomkernen ansieht, recht verlässliche Resultate [146, 147]

DFTB resultiert aus einer Taylor-Entwicklung des Kohn-Sham Energiefunktional aus Gleichung (2.4) um eine Referenzelektronendichte $\rho_{\text{Ref}}(\mathbf{r})$. Diese ergibt sich aus der Superposition der neutralen atomaren Elektronendichten. Die Elektronendichte des Systems setzt sich aus $\rho_{\text{Ref}}(\mathbf{r})$ sowie einer kleinen Störung $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Ref}}(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ zusammen. Über die Jahre kam es hierbei zu einer Verbesserung der Genauigkeit durch die Berücksichtigung immer höherer Ordnungen bis hin zur selbst-konsistenten Implementierung von Termen dritten Grades innerhalb von DFTB3 [146].

Der Effizienzgewinn gegenüber DFT resultiert aus der Parametrisierung von Integralen und der Verwendung eines minimalen, ausschließlich Valenzorbitale beschreibenden Basissatzes. Analog zu DFT werden in DFTB Dispersionskräfte ungenügend beschrieben, was durch die Verwendung empirischer Modelle, wie der D3-Korrektur nach Grimme *et al.*, behoben werden kann [117].

2.4 Molekularmechaniksimulationen: Parametrisierte dynamische Simulationen

Für MD-Simulationen von Systemgrößen mehrerer Millionen Atome und Zeitskalen über einer Nanosekunde eignen sich bevorzugt semi-empirische Kraftfelder [39, 148]. Derartige Simulationen geben keinen Einblick in die elektronische Struktur der Moleküle, sondern berechnen die Gesamtenergie anhand eines parametrisierten Potentials. Die Dynamik der Atomkerne ergibt sich basierend auf der Born-Oppenheimer-Näherung aus der numerischen Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen – etwa unter Nutzung des Verlet-Algorithmus.⁴ Daraus leitet sich auch die Bezeichnung der Molekularmechaniksimulationen ab. Unterschiedliche thermodynamische Ensembles lassen sich dabei durch die Einbindung von Thermostaten oder Barostaten realisieren [148].

Für die Konstruktion des Potentials gibt es verschiedene Ansätze. Im Folgenden werden Molekularmechaniksimulationen exemplarisch anhand des in der Dissertation verwendeten OPLS-AA Kraftfelds erläutert [150, 151]. Dabei steht „AA“ für „All Atom“, das heißt, alle Atome werden explizit behandelt. Dieses Kraftfeld lieferte in vielfältigen Studien gute Resultate für organische Materialien [152–155]. Es setzt sich aus bindenden intramolekularen Wechselwirkungen sowie langreichweitigen nicht-bindenden Wechselwirkungen zusammen. Der Anteil bindender Wechselwirkungen berücksichtigt Zwei-, Drei- und Vier-Körper-Terme zur Beschreibung von Bindungslängen, Winkeln und Diederwinkeln gemäß folgender Relationen

$$E_{\text{Bindungen}} = \sum_{\text{Bindungen}} K_r (r - r_0)^2, \quad (2.17)$$

mit K_r der Kraftkonstante und r_0 dem Gleichgewichtsabstand der einzelnen Bindungen,

$$E_{\text{Winkel}} = \sum_{\text{Winkel}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2, \quad (2.18)$$

mit K_θ der Kraftkonstante und θ_0 dem Gleichgewichtswinkel der einzelnen Winkel und

$$E_{\text{Dieder}} = \sum_{\text{Dieder}} \sum_{i=1}^4 \frac{V_i}{2} \left[1 - (-1)^i \cos(i \cdot \phi - \phi_i) \right], \quad (2.19)$$

⁴ Ähnlich kann auch auf der Grundlage von DFTB die molekulare Dynamik simuliert werden [149]. Dabei werden die interatomaren Kräfte auf der Grundlage der Gradienten der Gesamtenergie an den Positionen der Atome bestimmt.

welches einer Fourier-Serie mit den Parametern V_i und ϕ_i zur Darstellung von Diederwinkeln entspricht.

Terme nicht-bindender Wechselwirkungen für Atome, welche mindestens drei Bindungen entfernt liegen, beinhalten van-der-Waals-Wechselwirkungen, welche durch das Lennard-Jones-(6,12)-Potential beschrieben werden, sowie ein Coulomb-Potential mit den atomaren Ladungen Q_i

$$E_{\text{nicht-bindend}} = \sum_{i>j} f_{ij} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{Q_i Q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right). \quad (2.20)$$

Der Parameter f_{ij} dient dabei zur Skalierung: Für 1-4-Wechselwirkungen (Atome liegen drei Bindungen voneinander entfernt) beträgt dieser 0,5, für weiter entfernte Atome 1 [150, 151]. Für die Parameter des Lennard-Jones-(6,12)-Potentials gelten zudem die Relationen $A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}}$ und $C_{ij} = \sqrt{C_{ii}C_{jj}}$.

Die in Gleichungen (2.17) bis (2.20) auftretenden Parameter wurden weitestgehend aus quantenchemischen Rechnungen extrahiert und zur Reproduktion experimenteller Resultate angepasst [155, 156]. Dabei lassen sich nur Materialien adäquat beschreiben, für welche geeignete Parameter vorhanden sind. Eine Parametrisierung von Molekülen – zum Beispiel auf der Basis quantenchemischer Rechnungen – ist möglich, jedoch aufwändig [152, 157]. Für die Simulation kondensierter C_{60} -Systeme existiert zum Beispiel das auf OPLS-AA basierende Martini-Kraftfeld, welches die van-der-Waals-Parameter von Girifalco nutzt [158–160]. Dabei kann die experimentelle Gitterkonstante von 14,17 Å durch eine Optimierung des Lennard-Jones-(6,12)-Potentials reproduziert werden [161].

Über eine Kombination der in diesem Kapitel vorgestellten Methoden von DFT und TD-DFT über DFTB bis hin zu Molekularmechaniksimulationen lässt sich im Folgenden die Brücke spannen von den Eigenschaften einzelner Moleküle (Kapitel 3) über deren Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen in Molekülclustern (Kapitel 4) hin zu morphologischen Studien repräsentativer Filmausschnitte (Kapitel 5).

3 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auf molekularer Ebene

„Das Kleine, das die Großen vernachlässigen, rächt sich an ihnen am empfindlichsten.“

Johann Jakob Mohr (1824 - 1886)

Wenn bereits die Anbringung von Methyl-Gruppen die Eigenschaften organischer Halbleiter und damit die Performanz des elektronischen Bauelements entscheidend beeinflussen kann, dann ist es zweckmäßig, den systematischen Erkenntnisprozess innerhalb hierarchischer Materialstudien auf der Grundlage von Einzelmolekülstudien zu beginnen. Hierfür sind zuerst geeignete molekulare Kenngrößen und Simulationsmethoden zu identifizieren. Anschließend werden für exemplarische Molekülklassen Designstrategien entwickelt, die für die Synthese eine Vorselektion optimierter Moleküle erlauben.

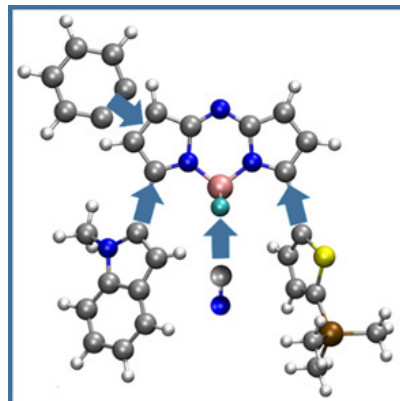


Abb. 3.1. Vielfalt an Funktionalisierungsstrategien für aza-BODIPYs.

3.1 Einführung: Systematische Materialstudien auf der Grundlage von Einzelmoleküleigenschaften

Nach den Vorbetrachtungen in Kapiteln 1 und 2 beginnen wir unsere Analyse organischer Halbleiter auf der strukturell niedrigsten Ebene: den einzelnen Molekülen. Bereits aus Einzelmoleküleigenschaften, wie den Energieniveaus, den Absorptionseigenschaften oder der Reorganisationsenergie, lässt sich zu einem gewissen Grad ableiten, ob sich Moleküle besser oder schlechter für einen Einsatz im Bauelement eignen [8, 48, 162–164]. Das heißt, Ressourcen und Zeit können eingespart werden, indem der Synthese, der experimentellen Charakterisierung und der Anwendung im Bauelement eine theoretische, vergleichende Analyse der Materialklasse vorangestellt wird.

Ein Vorteil besteht dabei in der Systematik von Materialsimulationen. Während experimentelle Studien nicht alle strukturellen Variationen realisieren können, bieten Simulationen die Möglichkeit, die Bedeutung einzelner chemischer Gruppen für die Eigenschaften der Materialien zu untersuchen. Damit geben sie einen detaillierten Einblick in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Halbleiter, ermöglichen die zielgerichtete Entwicklung von Designregeln und schließlich den Entwurf maßgeschneiderter neuer Materialien.

Dies hat in den vergangenen Jahren zum Aufbau umfangreicher Materialbibliotheken und zur Durchführung automatisierter Materialscreenings, wie im Rahmen des Harvard Clean Energy Projekts, auf dem Gebiet der Organischen Elektronik geführt [41, 48, 163, 164]. Dabei werden vielfältige chemische Gruppen kombinatorisch zu Millionen von Molekülen zusammengesetzt und kriterienbasiert analysiert. Aus den entstehenden Datensätzen können Korrelationen zwischen Einzelmoleküleigenschaften, wie zum Beispiel der molekularen Polarisierbarkeit, der Elektronendichte oder der Lage der Energieniveaus der Grenzorbitale, und Eigenschaften organischer Bauelemente, wie für Solarzellen V_{OC} oder J_{SC} , extrahiert werden. In Verbindung mit Methoden des Maschinellen Lernens kann die Vorhersagekraft weiter gesteigert werden [48]. Es ist aber fraglich, ob empfohlene Moleküle

auch synthetisiert werden können. Zudem ist die Aussagekraft von Einzelmolekülstudien für die Performanz im Bauelement begrenzt. Durch die Verbindung der Simulationen mit Erfahrungswerten bezüglich thermischer Stabilität oder Morphologiebildung kann dies aber zu einem gewissen Teil behoben werden. Aus diesem Grund legt dieses Kapitel den Schwerpunkt auf die detaillierte Analyse ausgewählter Materialklassen anstelle der Durchführung automatisierter Screenings.

Unterabschnitt 1.2.4 hat exemplarisch die Vielzahl an Eigenschaften für Donatoren organischer Solarzellen aufgeführt, die für eine gute Performanz und kostengünstige Herstellung notwendig sind. Dabei sind die einzelnen Parameter nicht als entkoppelt voneinander zu betrachten, sondern vielmehr in ihrer Verknüpfung innerhalb der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu untersuchen. Hierfür ist es notwendig, ein konsistentes methodisches Framework zu definieren, im Folgenden als Toolbox bezeichnet. Es sollte eine relativ hohe Genauigkeit mit möglichst geringem Rechenaufwand vereint werden, um einheitliche Methoden weitestgehend unabhängig von der Molekülgröße auf möglichst viele Moleküle anwenden zu können. Innerhalb dieser Ziele eignen sich insbesondere DFT-basierte Methoden. Allerdings hängt – wie in den Abschnitten 2.1 und 2.2 diskutiert – die Genauigkeit der Resultate nicht selten von der gewählten Kombination aus Austausch-Korrelations-Funktional und Basissatz ab [101, 165–167]. Um für die Einzelmolekülstudien einen verlässlichen Ansatz zu finden, werden in Abschnitt 3.2 quantenchemische Methoden zur Berechnung der Einzelmolekülparameter unter Nutzung experimenteller Daten kalibriert.

Wie die Toolbox zu einem besseren Materialverständnis und der Entwicklung maßgeschneiderter Moleküle beitragen kann, wird in Abschnitt 3.3 exemplarisch für die Materialklasse der *aza*-BODPYs diskutiert. Dabei wird der Bedarf organischer Solarzellen nach effizienten NIR-absorbierenden Donatoren adressiert. In diesem Spektralbereich absorbierende Solarzellen erscheinen für das menschliche Auge als transparent und können zum Beispiel in Fenster integriert werden. Zugleich wirken derartige Solarzellen kühlend und können den Energiebedarf für Klimaanlage reduzieren. In Mehrschichtsolarzellen erlauben sie zudem eine Effizienzsteigerung durch die Erweiterung der Absorption um den nahinfraroten Spektralbereich. Aufgrund der Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands gestaltet sich die kombinierte Optimierung von Einzelmoleküleigenschaften für diese Materialien als herausfordernd.

Abschnitt 3.4 widmet sich der Untersuchung radikalischer Materialien. Diese weisen ungepaarte Elektronen auf und verfügen folglich über eine offenschalige elektronische Struktur [168]. Durch Singulett-Spaltung kann mit Hilfe dieser Materialien eine mögliche Überschreitung des Shockley-Queisser Limits-erzielt und damit bei entsprechender Optimierung des Solarzellenaufbaus die Effizienz organischer Solarzellen gesteigert werden [42, 73, 74]. Darüber hinaus weisen die Materialien ausgeprägte nicht-lineare optische Eigenschaften und Zwei-Photon-Absorption auf, die für Anwendungen zur Datenspeicherung attraktiv erscheinen [169, 170]. Nicht zuletzt erweitern diese Materialien unser Verständnis von organischen Molekülen und bieten durch ihre Eigenschaften neue Anwendungsmöglichkeiten in der Spintronik oder als molekulare Magneten [171, 172]. Eine Anwendung der Toolbox erlaubt für diese Materialien eine übergeordnete Studie der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und damit eine systematische Entwicklung von Designregeln.

Das Kapitel schließt mit einer zusammenfassenden Diskussion in Abschnitt 3.5 und der Frage, welche Bedeutung Einzelmolekülstudien für die Entwicklung verbesserter organischer Bauelemente besitzen. Daran anknüpfend wird diskutiert, wie die Systematik derartiger Untersuchungen hilft, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Materialien zu verstehen. Die Funktionsweise der einzelnen Moleküle ist nicht nur essentiell für die Performanz der Bauelemente, sie ist auch entscheidend, um übergeordnete Phänomene in den Bauelementen, wie Prozesse an Grenzflächen (Kapitel 4) oder in Filmen (Kapitel 5), zu verstehen.

3.2 Zusammenstellung methodischer Ansätze für Materialstudien

3.2.1 Energieniveaus: Untersuchung der Materialkompatibilität

Wie in Kapitel 1 beschrieben wurde, ist eine Abstimmung der Energieniveaus der einzelnen Materialien für die Funktion einer organischen Solarzelle im Speziellen, aber auch organischer Bauelemente im Allgemeinen, essentiell. Entsprechend bedeutend ist eine verlässliche Vorhersage der Energieniveaus, insbesondere der Energien der Grenzorbitale, für eine theoriebasierte Vorselektion organischer Materialien.

Experimentell werden die Energien der Grenzorbitale zumeist durch cyclovoltammetrische (CV) Messungen in Lösungsmitteln oder mit Hilfe der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES) an Filmen bestimmt [173–176]. Entsprechend unterliegen die Energielevel des zu untersuchenden Materials Polarisierungseffekten durch die Umgebung, die auf der Größenordnung von 1 eV liegen [6, 177]. Dem entgegengesetzt berücksichtigen Simulationen üblicherweise keine Umgebungseffekte, sondern werden an Einzelmolekülen im Vakuum durchgeführt.

Gemäß dem Koopmans-Theorem kann für das exakte Austausch-Korrelations-Potential die Bedingung $IP = -\epsilon_{\text{HOMO}}$ für das vertikale Ionisationspotential IP mit ϵ_{HOMO} der Kohn-Sham-Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals bewiesen werden [178–180]. Kronik *et al.* zeigten die Gültigkeit ebenfalls für langreichweitig-korrigierte Austausch-Korrelations-Potentiale mit optimierten Parametern [181]. Das Analogon des Koopmans-Theorems für EA ist für DFT formell nicht gültig. Die Gleichung $EA = -\epsilon_{\text{LUMO}}$ folgt vielmehr der IUPAC-Definition [182]. Für übliche Funktionale zeigt sich eine systematische Abweichung zwischen Kohn-Sham-Energien und experimentellen Gasphasenwerten von etwa 1 eV [181]. Weil sich dies für übliche Materialien mit der in der Simulation nicht berücksichtigten Polarisationsverschiebung von etwa 1 eV aufhebt, weisen die Kohn-Sham-Energien nicht selten ähnliche Werte wie die experimentellen Energien der Grenzorbitale auf. Dies stellt aber keine Methode zur verlässlichen Vorhersage der Energieniveaus dar.

Eine alternative Berechnung von IP und EA in Gasphase kann entsprechend Abb. 3.2 anhand der Gesamtenergien für den neutralen (0), anionischen (–) und kationischen (+) Zustand in der Grundzustandsgeometrie des neutralen Moleküls q_0 erfolgen [98, 177, 183]

$$IP_{\text{Vak}} = E_+(q_0) - E_0(q_0) \quad (3.1)$$

und

$$EA_{\text{Vak}} = E_0(q_0) - E_-(q_0). \quad (3.2)$$

Zur Vorhersage experimenteller CV-Daten sind aufgrund von Geometrieänderungen Minimum-zu-Minimum-Übergangsenergien zu berechnen [184]. Diese ergeben sich unter Nutzung der Reorganisationsenergien $\Lambda_{\pm} = \Lambda_{\pm}^1 + \Lambda_{\pm}^2$ wie folgt

$$IP_{00} = E_+(q_+) - E_0(q_0) = IP_{\text{Vak}} - \frac{\Lambda_+}{2} \quad (3.3)$$

und

$$EA_{00} = E_0(q_0) - E_-(q_-) = EA_{\text{Vak}} + \frac{\Lambda_-}{2}. \quad (3.4)$$

Für Informationen zur Bestimmung der Reorganisationsenergien wird auf Unterabschnitt 3.2.3 verwiesen.

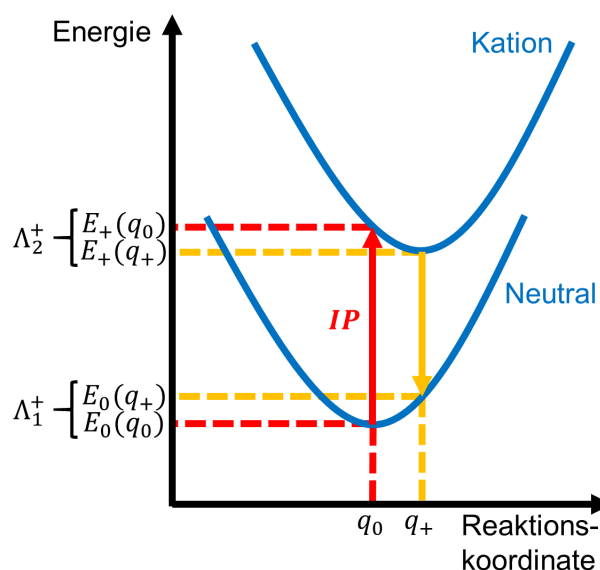


Abb. 3.2. Schematische Darstellung zur Berechnung von IP und Λ_+ . Die Potentialoberflächen des neutralen und kationischen Moleküls sind vereinfacht als Funktion der Reaktionskoordinate q dargestellt. Diese vereint die Freiheitsgrade des Moleküls und beschreibt die Geometrie des Moleküls.

Zusätzlich ist eine Berechnung von Polarisierungseffekten durch das umgebende Lösungsmittel notwendig. Das Molekül wird hierzu als sphärische Kavität mit dem ionischen Radius r_{Ion} in einem isotropen Polarisationsmedium mit der dielektrischen Konstante ϵ_r beschrieben.⁵ Die Polarisationsenergie E_{Pol} des Außenraums der Kavität ergibt sich unter Nutzung der Born-Gleichung [176, 177]

$$E_{\text{Pol}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_{\text{Ion}}} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right). \quad (3.5)$$

Die Polarisationsenergie E_{Pol} ist negativ. Innerhalb dieser Dissertationsschrift wird aus Gründen der Übersichtlichkeit die betragsweise Größe $P = |E_{\text{Pol}}|$ angegeben. Das Vorzeichen findet in den entsprechenden Gleichungen zur Berechnung der Lage der Energieniveaus Berücksichtigung.

Der ionische Radius r_{Ion} ist folglich die einzige zu ermittelnde molekülabhängige Größe. Dieser beschreibt, wie nah das Lösungsmittel an das Molekül herankommt. r_{Ion} ergibt sich aus DFT-Rechnungen auf der Grundlage der Elektronendichte bei einem Grenzwert von 0,001 Elektronen/Bohr³. Damit wird das reale molekulare Volumen auf eine Kugel mit dem gleichen Volumen projiziert. Es kann innerhalb der Unsicherheit dieser Methode angenommen werden, dass r_{Ion} für das Kation und Anion des Moleküls identisch ist.

Damit berechnen sich IP und EA für CV-Messungen wie folgt

$$IP_{\text{CV}} = IP_{\text{Vak}} - P - \frac{\Lambda_+}{2} \text{ und } EA_{\text{CV}} = EA_{\text{Vak}} + P + \frac{\Lambda_-}{2}. \quad (3.6)$$

Analog ist eine Beschreibung des Ionisationspotentials des Kations IP_+ möglich. Dieses ergibt sich experimentell bei CV-Messungen aus der zweiten Oxidationsreaktion. Für diese Größe gilt

$$IP_{+, \text{CV}} = IP_{+, \text{Vak}} - 3P - \frac{\Lambda_{++}}{2}. \quad (3.7)$$

Dabei beschreibt Λ_{++} die Reorganisation der entsprechenden Ladungstransferreaktion.

⁵ Für CV-Messungen werden die Lösungsmittel mit einem Salz versetzt. Im Folgenden wird näherungsweise angenommen, dass dieses die dielektrische Konstante ϵ_r nicht beeinflusst.

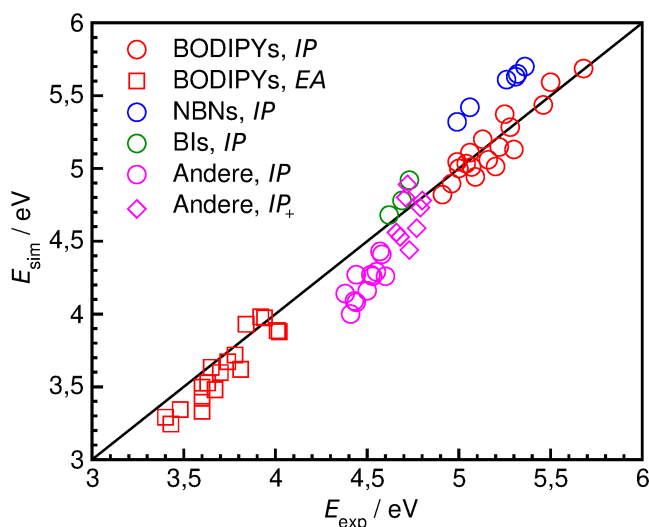


Abb. 3.3. Simulation von Energieniveaus aus CV-Messungen. Die schwarze Linie dient zur besseren Sichtbarkeit des Unterschieds zwischen experimentellen und theoretischen Werten. Die Molekülstrukturen sind im Anhang in Abb. A1 und Abb. A2 dargestellt. Das Lösungsmittel für TPDPs, TTDPs, TPDPs und TTDPs (zusammengefasst als „Andere“) ist *n,n*-Dimethylformamid ($\epsilon_r = 37,22$) und für die anderen Molekülklassen Dichlormethan ($\epsilon_r = 8,93$). Die Werte inklusive einer Aufschlüsselung in die einzelnen Komponenten von Gleichung (3.6) und (3.7) sind im Anhang in Tab. A1 und Tab. A2 angegeben.

Für die Berechnung der notwendigen relaxierten Geometrien findet im Folgenden – wenn nicht anders gekennzeichnet – der B3LYP/6-311G** Ansatz Verwendung, der in vielfältigen Studien gute Übereinstimmungen mit experimentellen Resultaten zu Molekülstruktur und Schwingungsspektren geliefert hat [167, 185, 186].⁶ Einheitlich hierzu wird dieser Ansatz auch für die Berechnung der Reorganisationsenergien verwendet. Für die Berechnung der Gesamtenergien in den Gleichungen (3.1) und (3.2) und zur Berechnung des ionischen Radius r_{Ion} wird der M06-2X/cc-pVTZ Ansatz eingesetzt. Winget und Brédas erhielten beispielsweise mit M06-2X für einen Testsatz an Molekülen zufriedenstellende Resultate für die Berechnung vertikaler Energieniveaus in Gasphase [165].

In Abb. 3.3 sind simulierte CV-Energieniveaus für ausgewählte Molekülklassen (siehe Abb. A1 und Abb. A2) gegenüber experimentellen CV-Resultaten aufgetragen [3, 5, 9, 13, 18, 187–190]. Die experimentellen Trends werden für alle Molekülklassen trotz ihrer strukturellen Variation reproduziert. Für die Klasse der BODIPYs wird quantitativ die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt. Es ist bekannt, dass DFT-basierte Methoden höhere Unsicherheiten bei der Berechnung der Energien unbesetzter Zustände aufweisen. Für BODIPYs ist die mittlere quadratische Abweichung *RMSD* für *EA* (0,14 eV) allerdings nur um 50 meV größer als für *IP* (0,09 eV). Dieses Resultat ist umso wichtiger, als dass eine Messung des Reduktionspotentials zur Bestimmung der LUMO-Energie mittels CV-Experimenten nicht immer möglich ist [9, 13, 18, 190]. In diesen Fällen erfolgt nicht selten eine Abschätzung der LUMO-Energie auf der Grundlage der optischen Energielücke, was aufgrund der Vernachlässigung der Bindungsenergie des Exzitons zu tiefe LUMO-Niveaus liefert [182]. Eine bessere Alternative stellt folglich die theoretische Bestimmung der LUMO-Energie bzw. von *EA* dar.

⁶ Die Übereinstimmung mit experimentellen Raman- und IR-Spektren kann unter Verwendung empirischer Korrekturfaktoren weiter verbessert werden [185].

Auch das Ionisationspotential IP von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen mit Benzoisindol-Grundgerüst (BIs)⁷ kann sowohl qualitativ als auch quantitativ reproduziert werden. Für die Klasse der NBN-zickzack kantigen Kohlenwasserstoffe (NBNs) wird hingegen eine systematische Überschätzung der experimentellen Energieniveaus mit einer mittleren Abweichung von 0,34 eV festgestellt. Der umgekehrte Trend zeigt sich für TDPs, TTDPs, TPDPs und TTDPs mit einer mittleren systematischen Unterschätzung von 0,28 eV. Überraschenderweise erzielt die Methode bei der Beschreibung des Ionisationspotentials des Kations IP_+ eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Weil die Berechnung der Energieniveaus in Gasphase dazu tendiert, von der gewählten Kombination aus Austausch-Korrelations-Funktional und Basissatz abzuhängen [191], wurden einzelne Testrechnungen mit B3LYP und CAM-B3LYP durchgeführt. Jedoch wurde die systematische Abweichung vom Experiment auch mit diesen Funktionalen reproduziert. Es sei an dieser Stelle kritisch angemerkt, dass systematische Abweichungen zwischen simulierten Energieniveaus und experimentellen CV-Werten auch aus einer ungenauen Umrechnung der Oxidations- und Reduktionspotentiale in Positionen der Energieniveaus resultieren können [182]. Zudem zeigten Lee *et al.* eine Abhängigkeit der Reorganisationsenergie von der dielektrischen Konstante auf [192]. Simulationen wurden aber in Gasphase durchgeführt, weil sich entsprechende Verschiebungen innerhalb einer Materialklasse in erster Näherung ähnlich auf die Reorganisationsenergie auswirken.

Aufgrund der für alle Molekülklassen beobachteten Korrelation gegenüber experimentellen Werten, bietet die hier präsentierte Methode eine geeignete Grundlage zur qualitativen Vorhersage experimentell relevanter Energieniveaus. Dies gilt insbesondere für den Vergleich von Molekülen innerhalb einer Klasse. Meist liegen experimentelle Werte für vereinzelte Moleküle bereits vor. Dies erlaubt eine empirische Abschätzung der systematischen Abweichung zwischen Theorie und Experiment, wodurch die quantitative Genauigkeit verbessert werden kann. Alternativ können stichprobenartig Berechnungen mit Hilfe von post-HF-Methoden erfolgen. Richard *et al.* gehen beispielsweise von einer *RMSD* von 0,03 eV für IP und EA für CCSD(T) (aus dem Englischen: *coupled cluster single-double and perturbative triple*)⁸ im Grenzfall eines vollständigen Basissatzes aus [98]. Derartige Methoden sind jedoch aufgrund ihres erhöhten Rechenaufwands bei dem aktuellen Stand der Technik nicht für das systematische Studium der Eigenschaften organischer Moleküle geeignet [98, 184]. Die hier präsentierte DFT-basierte Methodik kann hingegen systematisch auf eine Vielzahl von Molekülen mit bis zu 200 Atomen bei gleichzeitiger Verwendung eines recht großen Basissatzes wie cc-pVTZ angewandt werden. Damit ist es möglich, die Auswirkungen einzelner chemischer Funktionalisierungsstrategien auf die elektronische Struktur und folglich auf die Energieniveaus der Grenzorbitale zu untersuchen. Zudem erlaubt die kohärente Nutzung einer Simulationsmethode eine höhere Vergleichbarkeit als dies beispielsweise für CV-Messungen mit unterschiedlichen experimentellen Setups gilt [46].

Eine wesentliche Limitation des präsentierten Ansatzes ist die Beschränkung auf isotrope Polarisationsmedien und damit auf die Abschätzung von Energieniveaus in CV-Messungen. Die Lage der Energieniveaus im Film wird von der Morphologie, intermolekularen Wechselwirkungen und elektrostatischen Effekten beeinflusst, sodass nur bedingt von einem isotropen Polarisationsmedium ausgegangen werden kann und auch eine Berechnung des Kristallfelds notwendig wird [16, 44, 85,

⁷ Für diese Molekülklasse wurden Relaxierungen und eine Berechnung der Reorganisationsenergie mit dem CAM-B3LYP Funktional vorgenommen (vgl. Abschnitt 3.4).

⁸ CCSD steht für Coupled Cluster mit einfachen und doppelten Anregungen. Hierbei werden aufbauend auf HF-Molekülorbitalen Mehrelektronenwellenfunktionen unter Zuhilfenahme des exponentiellen Clusteroperators zur Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten konstruiert [193]. CCSD(T) berücksichtigt zusätzlich nicht-iterativ Dreifach-Anregungen.

86, 176, 194]. Weiterentwicklungen der Modelle müssen folglich Molekülclustersimulationen und Filmsimulationen mit einbeziehen. Wie in Kapitel 4 aufgezeigt wird, können umgebende Moleküle zu Geometrieänderungen und entsprechenden Verschiebungen der Energieniveaus unabhängig von Polarisationskorrekturen führen. Die Abhängigkeit der Polarisationsenergie P von der Ordnung im Film wird in Kapitel 5 thematisiert. Für diese weiterführenden Untersuchungen ist eine Vorhersage der Gasphasenniveaus der Einzelmoleküle ein wichtiger Ausgangspunkt [6].

Im Hinblick auf die nötigen Rechenressourcen erscheint Gleichung (3.6) als geeignet für eine Materialvorselektion und kann auf molekularer Ebene helfen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen organischer Materialien zu verstehen. Auf diese Weise können zum einen die Energieniveaus neuer, noch nicht synthetisierter Materialien direkt mit experimentellen Datensätzen bekannter Materialien verglichen werden. Dies ermöglicht eine bessere Vorhersage der Eigenschaften im elektronischen Bauelement. Zum anderen helfen die simulierten Orbitalenergien beim Nachweis der Synthese neuer Materialien.

3.2.2 Absorptionseigenschaften: Essentiell für Solarzellenanwendungen

Der HOMO-LUMO-Abstand erlaubt für einige Materialklassen bereits eine grobe Vorhersage der funktionalisierungsabhängigen Verschiebung der Position des Absorptionsmaximums des ersten angeregten Zustands. Zum Beispiel gilt dies für BODIPYs, für die der starke Absorptionsspeak im Nahinfrarotbereich durch eine reine Anregung aus dem HOMO in das LUMO hervorgerufen wird [5]. Die verlässliche Beschreibung der Absorptionseigenschaften inklusive der Beschreibung der Oszillatorstärke gestaltet sich für organische Materialien schwieriger: Neben dem Einfluss exzitoni-scher Effekte sind auch höhere Anregungszustände von Interesse. Dabei können Korrelationseffekte von Bedeutung sein [94, 97].

Gerade letzteres stellt ein Defizit von TD-DFT Rechnungen dar [111, 143]. Wie unter anderem von Cocchi und Draxl für Thiophen-basierte Moleküle aufgezeigt wurde, können G_0W_0 -Rechnungen in Verbindung mit der Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung bessere Vorhersagen experimenteller Resultate liefern [97]. Auch post-HF Methoden weisen üblicherweise kleinere Abweichungen gegenüber experimentellen Resultaten auf [195]. Jedoch erscheinen beide Klassen von Methoden aufgrund ihres erhöhten Rechenaufwands für systematische Materialstudien ungeeignet und sollten nur für stichprobenartige Untersuchungen genutzt werden.

Über die Erprobung unterschiedlicher TD-DFT Ansätze existiert eine Vielzahl von Reviews und systematischen Studien [167, 195–198]. Im Folgenden soll der sich bereits für die Beschreibung der Energieniveaus IP und EA bewährte und in mehreren Reviews empfohlene M06-2X/cc-pVTZ Ansatz erprobt und experimentellen Resultaten gegenübergestellt werden, um eine kohärente methodische Behandlung organischer Halbleiter innerhalb der Toolbox zu gewähren [195–197].

In Abb. 3.4 ist die Anregungsenergie in den ersten angeregten Zustand für ausgewählte BODIPYs aus Simulationen und experimentellen Absorptionsmessungen in Lösung als auch im Film gegenübergestellt [5]. Die experimentellen Trends werden in beiden Umgebungen durch die Simulationen wiedergegeben. Die systematischen Unterschiede zwischen Experiment und Simulation können den in den Simulationen fehlenden Polarisations- und Relaxierungseffekten sowie einem systematischen Fehler von TD-DFT zugeordnet werden [196–198].

Diese Defizite haben Jacquemin *et al.* im Vergleich zu CIS(D)-Rechnungen für BODIPYs untersucht und entsprechende Korrekturschemata aufgezeigt [197, 198]. Die dabei bestimmten Korrekturterme sind

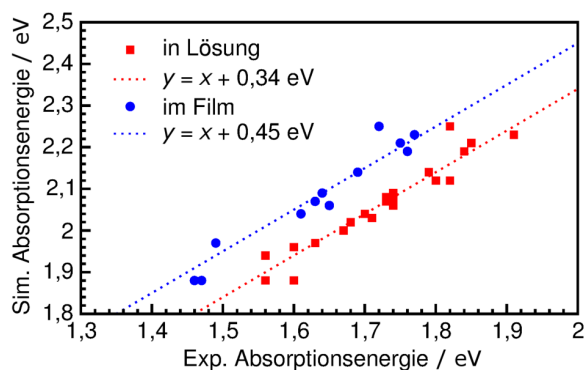


Abb. 3.4. Simulation der Anregungsenergien in den ersten Anregungszustand. Vergleich für BODIPYs in Lösung mit Dichlormethan (rot) und im Film (blau) unter Nutzung empirischer Korrekturterme. Lineare Fitfunktionen zur Bestimmung der empirischen Verschiebung sind jeweils als gepunktete Linien dargestellt. Als experimentelle Referenz dient die Position des Absorptionsmaximums [5].

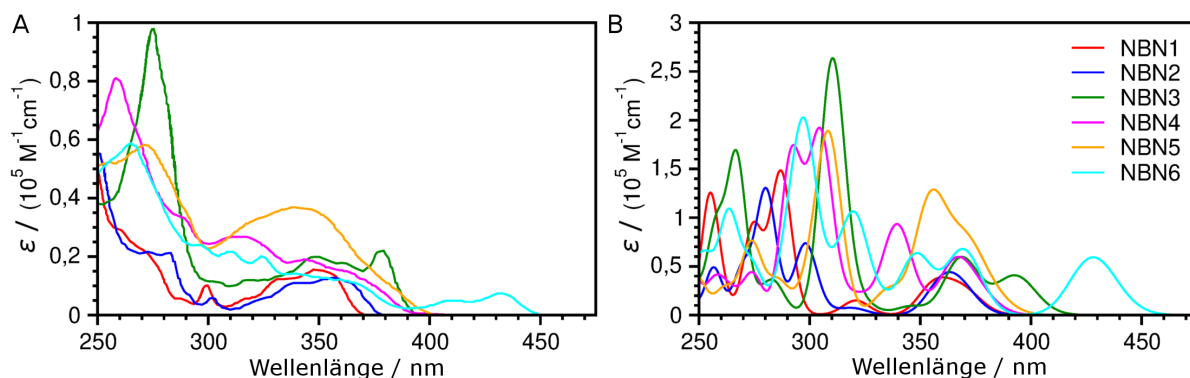


Abb. 3.5. Absorptionsspektren für NBN-zickzack-kantige Kohlenwasserstoffe. (A) Experimentelle Absorptionsspektren der in Abb. A1 aufgelisteten Moleküle in Dichlormethan reproduziert aus Ref. [9]. (B) Simulierte Absorptionsspektren der gleichen Moleküle mit einer empirischen Verschiebung von 300 meV. Die kontinuierlichen Spektren wurden aus den simulierten diskreten Anregungszuständen basierend auf Gaußkurven mit einer empirischen Verbreiterung von 0,1 eV konstruiert. Die Legende in (B) gilt für beide Abbildungen.

für BODIPYs weitestgehend unabhängig von der Funktionalisierung, soweit diese keinen signifikanten Einfluss auf die Elektrostatik des Moleküls hat. Die Gültigkeit dieser Annahme zeigt sich in Abb. 3.4. Trotz der strukturellen Variation der untersuchten BODIPYs unterscheiden sich experimentelle und theoretische Werte weitestgehend um eine konstante Verschiebung. Diese Annahme wird auch durch experimentelle Untersuchungen unterstützt. So verschiebt sich das Absorptionsmaximum für diese Materialklasse für unterschiedliche Lösungsmittel meist nur um wenige Nanometer [199].

Dadurch lassen sich die Absorptionsmaxima von BODIPYs in Dichlormethan unter Nutzung einer empirischen Verschiebung um 338 meV mit einer *RMSD* von 28 meV vorhersagen. Die Genauigkeit dieses Ansatzes übersteigt die Genauigkeit von TD-DFT Rechnungen mit expliziter Berücksichtigung des polarisierbaren Mediums durch Reaktionsfeldmethoden [167]. Weitere methodische Verbesserungen könnten durch die Berücksichtigung von Relaxierungseffekten und Nullpunktschwingungen erzielt werden [167, 196–198]. Damit geht allerdings eine Erhöhung der notwendigen Rechenressourcen einher, was die Durchführung systematischer Materialstudien erschwert. Ähnliches gilt für die Anwendung von Multireferenzmethoden [105]. Es sei angemerkt, dass auch Variationen in der Polarisationsenergie durch Unterschiede im ionischen Radius r_{Ion} durch die vergleichbare Größe der Moleküle in erster Näherung vernachlässigbar erscheinen.

Wie Abb. 3.4 zeigt, können für BODIPYs auch Absorptionsmaxima im Film mit einer empirischen Verschiebung um 448 meV mit einer *RMSD* von 33 meV bestimmt werden. Diese Unsicherheit ist überraschend gering, bedenkt man, dass die weitere Rotverschiebung von Lösung zu Film durch die Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen hervorgerufen wird, sie also von der Ordnung im Film abhängt [97, 196].

Im Gegensatz zu den BODIPYs ist für andere Moleküle die Beschreibung eines größeren Bereichs des Absorptionsspektrums relevant. Im Allgemeinen ist es bei neuartigen Molekülklassen wichtig, durch Simulationen die Identität der experimentell vorliegenden Moleküle zu bestätigen und den einzelnen Absorptionspeaks die zugrunde liegenden elektronischen Übergänge zuzuordnen. Experimentelle Absorptionsspektren in Dichlormethan und simulierte Absorptionsspektren mit einer empirischen Verschiebung von 300 meV sind in Abb. 3.5 für NBN-zickzack-kantige Kohlenwasserstoffe (NBNs, Abb. A1) gegenübergestellt [9]. Wesentliche Merkmale der experimentellen Spektren werden durch TD-DFT wiedergegeben. Auch die Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten ε zwischen den verschiedenen Molekülen werden über die berechneten Oszillatorstärken reproduziert. Die Position des niederenergetischen Absorptionsmaximums ist mit der Lage der Energieniveaus der Grenzorbitale verbunden und kann hierdurch auf der Grundlage chemischer Intuition nicht selten noch abgeschätzt werden. Im Gegensatz hierzu ist eine Abschätzung der Korrelation zwischen Molekülstruktur und Extinktionskoeffizienten deutlich komplexer.

Neben der Beschreibung der Lage der Energieniveaus bietet M06-2X/cc-pVTZ über TD-DFT Rechnungen auch die Möglichkeit, den Einfluss der chemischen Funktionalisierung der Moleküle auf die Absorptionseigenschaften vorherzusagen. Entsprechend der Limitationen von TD-DFT eignet sich der hier diskutierte Ansatz insbesondere für die systematische Untersuchung von Molekülklassen und die damit einhergehende Vorhersage von Trends. Zur quantitativen Vorhersage von Absorptionseigenschaften ist eine gewisse Anzahl an experimentellen Daten notwendig, um eine verlässliche Abschätzung der empirischen Korrektur zu erhalten. Hierzu können alternativ TD-DFT Rechnungen in Kombination mit Umgebungsmodellen und Korrekturschemata sowie die erwähnten, über TD-DFT hinausgehenden Simulationsmethoden Anwendung finden [97, 196–198].

3.2.3 Reorganisationsenergie: Einblick in den Ladungstransfer

In den vorangegangenen Unterabschnitten erfolgte eine Betrachtung der Energieniveaus sowie der Absorptionseigenschaften unter Verwendung relaxierter Einzelmolekülgeometrien in Gasphase, um eine vergleichbare Methodik bei vertretbaren Rechenressourcen auf vielfältige Moleküle anzuwenden. Die in Abb. 3.5B gezeigte Verbreiterung der Absorptionspeaks resultiert in der Simulation aus der Wahl einer empirischen Verbreiterung. In der Realität entstehen derartige Verbreiterungen unter anderem aus der Variation der molekularen Geometrie sowie der Struktur des polarisierbaren Mediums [196].

In Lösungsmitteln kann die Molekülstruktur näherungsweise als vergleichbar gegenüber der Gasphasengeometrie angesehen werden.⁹ Zudem kann von einer isotropen Umgebung der Moleküle ohne signifikanten Relaxierungseffekten ausgegangen werden. In diesem Fall dominiert die Kopplung der intramolekularen Schwingungen, auch als Phononen oder Normalmoden bezeichnet, an die elektronische Struktur des Moleküls, die durch die Reorganisationsenergie Λ beschrieben werden kann [80, 200].

⁹ Durch das dielektrische Medium erfolgt aber eine Beeinflussung Relaxierung. Insbesondere für hohe dielektrische Konstanten kommt es zu einer Einschränkung der Relaxierung und einer Reduktion der Reorganisationsenergie [192].

Durch die schwache intramolekulare Bindung im Vergleich zu den Bindungsstärken konventioneller Halbleiter weisen organische Halbleiter eine starke Kopplung der elektronischen Struktur an intramolekulare Schwingungen auf, was sich essentiell auf ihr Materialverhalten auswirkt [7, 80, 84, 201]. Im Film wird dies durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen und eine Kopplung zwischen elektronischer Struktur und intermolekularen Schwingungen sowie einer Relaxierung der Umgebung weiter verstärkt [200, 202, 203]. Der externe Beitrag zur Reorganisationsenergie soll im Folgenden vernachlässigt werden, weil dies die Kenntnis der Filmmorphologie voraussetzt, was innerhalb eines systematischen Materialstudiums selten gewährleistet ist.

Die intramolekulare Reorganisationsenergie Λ ergibt sich aus der Marcus-Theorie für Hopping-Transport [200].¹⁰ Als Einzelmoleküleigenschaft beeinflusst sie dabei auch das makroskopische Transportverhalten im Film [8, 39, 204]. Eine wichtige Annahme ist bei der Definition dieser Größe die klassische Beschreibung aller Normalmoden, welche im Hochtemperaturgrenzfall Gültigkeit hat. Untersuchungen zur Gültigkeit dieser Annahme bei Raumtemperatur werden für CT-Absorption an Donator-Akzeptor-Grenzflächen in Kapitel 4 diskutiert.

Im Gegensatz zu den in den vorangegangenen Unterabschnitten beschriebenen Einzelmolekülparametern ist eine experimentelle Bestimmung der Reorganisationsenergie schwierig. Entsprechend orientiert sich die im Folgenden dargestellte Methodik für die Toolbox an einer Vergleichbarkeit zu existierenden theoretischen Studien. Zuerst wird hierfür die Potentialoberflächenmethode (POM) zur Berechnung von Λ eingeführt. Anschließend wird der Frage nachgegangen, inwiefern die Reorganisationsenergie als molekulare Eigenschaft relevant für die Performanz eines elektronischen Bauelements ist und entsprechend Teil der Toolbox sein sollte. Zu diesem Zweck werden Ladungsträgermobilitäten μ von BODIPYs den berechneten Reorganisationsenergien gegenübergestellt.

Potentialoberflächenmethode

Die POM stellt die üblichste und einfachste Methode zur Berechnung der Reorganisationsenergie dar [80]. Sie folgt der Argumentation von Marcus, wonach die Reorganisationsenergie die Energie darstellt, welche bei einer Ladungstransferreaktion für die Deformationen der beteiligten Moleküle notwendig ist. Damit beschreibt die Reorganisationsenergie eine Energiebarriere. Das heißt, dass kleinere Werte für Λ größere Ladungsträgermobilitäten μ begünstigen.

Die Reorganisationsenergie für Lochtransport Λ_+ ergibt sich gemäß Abb. 3.2

$$\Lambda_+ = \Lambda_1^+ + \Lambda_2^+ = [E_0(q_+) - E_0(q_0)] + [E_+(q_0) - E_+(q_+)], \quad (3.8)$$

wobei Λ_1^+ die Relaxierungsenergie des neutralen Moleküls und Λ_2^+ die Relaxierungsenergie des kationischen Moleküls beschreiben. Analog gestaltet sich die Berechnung der Reorganisationsenergie für Elektronentransport Λ_- . Im Folgenden beschränkt sich die Diskussion durch den Fokus auf Donatoren auf Λ_+ , weswegen der Index – falls eindeutig beschrieben – weggelassen wird.

Sowohl Λ_+ als auch Λ_- sind eng mit der Gestalt der Grenzorbitale verknüpft: Bei Λ_+ wird ein Elektron aus dem HOMO entfernt, was die Geometrieänderung von q_0 zu q_+ diktiert, während bei Λ_- ein zusätzliches Elektron das LUMO besetzt und die Geometrieänderung von q_0 zu q_- beeinflusst [1]. Vereinfacht dargestellt, wird bei Oxidation der Einfluss des HOMOs auf die Geometrie des Moleküls abgeschwächt. Das heißt, dass Bindungen verkürzt werden, wo das Orbital Knotenebenen aufweist, und Bindungen verlängert werden, wo das Orbital bindende Anteile besitzt.

¹⁰ Bereits bei der Einführung der Marcus-Theorie wurde die Reorganisationsenergie in einen intramolekularen und einen externen Beitrag aufgeteilt.

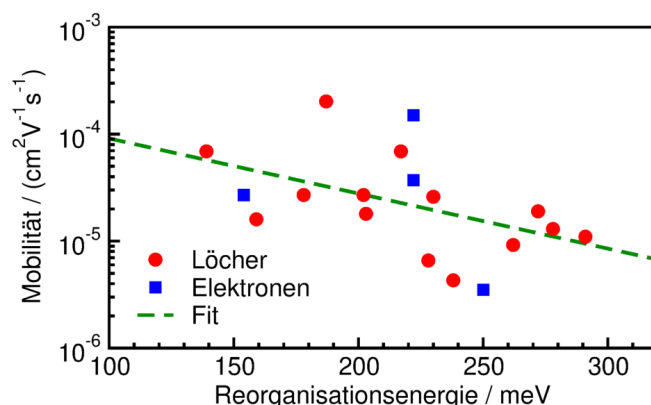


Abb. 3.6. OFET-Ladungsträgermobilität versus Reorganisationsenergie für BODIPYs [5].

Mit diesem Wissen kann über eine Optimierung der Orbitalgestalt eine Verbesserung der Reorganisationsenergie erzielt werden. Zum Beispiel führt eine stärkere Orbitaldelokalisation zu einer Absenkung von Λ_+ und Λ_- [1, 5, 7]. Damit ist die Verbesserung der Reorganisationsenergie eng mit den Anpassungen von Energieniveaus und Absorptionseigenschaften verschränkt, wobei Veränderungen in der elektronischen Struktur durchaus gegensätzliche Trends für diese Eigenschaften hervorrufen können [5].

Zur Berechnung der Reorganisationsenergie wird das B3LYP Hybrid-Funktional in Kombination mit dem 6-311G** Basissatz verwendet. Für diesen Ansatz gibt es in der Literatur die meisten Vergleichsdaten [39, 80]. In Abschnitt 4.4.2 wird die Verknüpfung der Reorganisationsenergie Λ mit den Normalmoden des Moleküls aufgezeigt. Entsprechend ist es sinnvoll, Λ mit dem gleichen DFT-Ansatz zu berechnen, mit dem auch die Molekülrelaxierung erfolgt.

Kritisch ist anzumerken, dass DFT-Methoden aufgrund des Selbstwechselwirkungsfehlers zu einer Überschätzung der Delokalisation von Molekülorbitalen führen können, was eine Unterschätzung der Reorganisationsenergie zur Folge hat [111, 205]. Die Korrektur dieser Effekte ist weiterführend im Anhang in Abb. A3 diskutiert. Der Einfluss des dielektrischen Mediums auf die Reorganisationsenergie wird im Folgenden vernachlässigt, weil der Schwerpunkt auf dem Vergleich von Eigenschaften innerhalb einer Materialklasse liegt [192].

Relevanz der Relaxierungsenergie für den Ladungstransport

Die Ladungsträgermobilität μ , welche die Transporteigenschaften eines Materials charakterisiert, ergibt sich für Filme organischer Moleküle aus einem Zusammenspiel aus Morphologie, Orbitalüberlapp, energetischer Unordnung und Relaxierungseffekten [7, 31, 39, 80, 204]. Im Folgenden wird exemplarisch am Beispiel von OFET-Mobilitäten betrachtet, inwiefern die Reorganisationsenergie trotz dieser Komplexität als Maß für den Ladungstransport eines Materials Aussagekraft besitzt.

Für die Untersuchung der Korrelation zwischen Ladungsträgermobilität und Reorganisationsenergie wurden experimentelle Daten für die Materialklasse der BODIPYs zusammengetragen [3, 5, 206]. In allen Fällen erfolgte eine Abschätzung der Mobilitäten auf der Basis von Messungen an OFET-Architekturen, was eine gewisse Vergleichbarkeit der Daten ermöglicht. In Abb. 3.6 sind sowohl Elektronen- als auch Lochmobilitäten für BODIPYs gegenüber den entsprechenden Reorganisationsenergien aufgetragen [5]. Dabei ist ein leichter Abfall der Mobilität mit zunehmender Reorganisationsenergie festzustellen. Hieraus lässt sich eine empirische Fitfunktion bestimmen

gemäß $\mu(\Lambda) = \mu_0 \exp(-A \cdot \Lambda)$ mit $\mu_0 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und $A = 0,012 \text{ meV}^{-1}$. Das Bestimmtheitsmaß ist mit $R^2 = 0,22$ aufgrund der Schwankung der Mobilitätswerte gering. Ebenfalls eine schwache Korrelation zwischen Reorganisationsenergie und Ladungsträgermobilität erfassten Yavuz *et al.* für einen Testsatz von Molekülen [39]. Evans *et al.* zeigen auch für amorphe Filme nur einen begrenzten Einfluss der Reorganisationsenergie auf die Ladungsträgermobilität auf [207]. Dies hebt die Bedeutung der Morphologie für den Ladungstransport hervor, was in Kapitel 5 ausführlicher diskutiert wird.

Dennoch kann eine vergrößerte Reorganisationsenergie aufgrund der aufgezeigten Korrelation als Ausschlusskriterium für optimierte Donatormaterialien dienen, weswegen die Reorganisationsenergie als weitere Einzelmolekülgröße in die Toolbox mit aufgenommen wird. Ein weiterer Grund hierfür ist der in Kapitel 4 aufgezeigte Zusammenhang zwischen Reorganisationsenergie und thermisch aktivierter Verbreiterung des CT-Absorptionsbands, woraus eine Verringerung von U_{OC} resultiert. Kontrolle der Reorganisationsenergie kann zudem zu einer Verbesserung der Exzitonendissoziation beitragen [208].

3.2.4 Offenschaligkeit: Erweiterung des Einsatzspektrums organischer Halbleiter

Bisher widmete sich der Abschnitt mit der Untersuchung der Energieniveaus, Absorptionseigenschaften und dem Ladungstransport üblichen Eigenschaften, die bei dem Design optimierter Donatormaterialien zu beachten sind. Dies ist bei der Offenschaligkeit anders, weil entsprechende Moleküle aufgrund einer verminderten thermischen und chemischen Stabilität bisher nur schwer in Bauelementen eingesetzt werden können [172, 209].

Löst man diese Herausforderung, so können Materialien mit einem offenschaligen Grundzustand in unterschiedlichen organischen Bauelementen für Verbesserungen sorgen oder gänzlich neue Anwendungen ermöglichen [171, 172]. Auf der Basis von Singulett-Spaltung nach optischer Anregung könnte in Solarzellen das Shockley-Queisser-Limit überschritten und der Kurzschlussstrom I_{SC} erhöht werden [42, 73, 74]. Für Solarzellen ebenfalls interessant erscheint eine starke Absorption im NIR-Bereich [11, 168, 210]. Außerdem ist der intermolekulare Abstand in Kristallstrukturen verkürzt, was den Ladungstransport begünstigt [211]. Ihre nicht-linearen optischen Eigenschaften und ihre ausgeprägte Zwei-Photon-Absorption machen sie aber auch für Anwendungen zur Datenspeicherung interessant [169, 170].

Aufgrund dieses Potentials offenschaliger organischer Moleküle sowie eines grundsätzlichen Interesses an den Eigenschaften dieser Materialien wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl unterschiedlicher Materialklassen hergestellt und charakterisiert. Hinsichtlich der Stabilität konnten dabei Fortschritte verzeichnet werden. Sowohl Rudebusch *et al.* als auch Ma *et al.* gelang es kürzlich, vergleichsweise stabile offenschalige Materialien herzustellen [11, 15, 212]. Casu konnte zudem stabile Filme eines Derivats des Blatter-Radikals durch Evaporation herstellen [172]. Den Studien fehlt es jedoch nicht selten an einer Systematik, die für das zielgerichtete Verständnis und Design offenschaliger organischer Materialien entscheidend ist. Daran anknüpfend erscheinen Einzelmolekülstudien als sinnvolle Ergänzung zu den Aktivitäten in der Materialsynthese.

Hierfür ist es erneut notwendig, eine robuste Methodik für ein systematisches Materialstudium zu entwickeln. In der Literatur findet sich bei der Beschreibung offenschaliger Moleküle eine Bandbreite an Simulationsmethoden, die von DFT über HF bis hin zu Multireferenzmethoden reicht [96, 99, 214–217]. Experimentelle Resultate für den Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{ST} werden in der Literatur mit simulierten vertikalen oder adiabatischen Energiedifferenzen verglichen. Zudem finden in

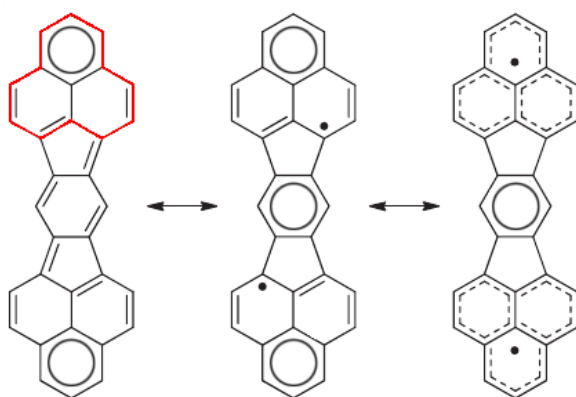


Abb. 3.7. Resonanzstruktur des unfunctionalisierten Bisphenalenyls IDPL-1. Links: Exemplarische geschlossenschalige quinoide Struktur mit zwei Clar-Sextetten. Diese sind entsprechend ihrer erhöhten Aromatizität durch Kreise hervorgehoben. Mitte: Exemplarische offenschalige Struktur mit drei Clar-Sextetten. Rechts: Offenschalige Struktur mit Kennzeichnung der Delokalisation der ungepaarten Elektronen als Folge möglicher offenschaliger elektronischer Konfigurationen. In Anlehnung an [213]

den Studien für DFT-Rechnungen unterschiedliche Korrekturterme Verwendung. Dabei werden jedoch meist simulierte Gasphasenresultate mit Experimenten in Lösung oder kondensierter Form verglichen, was eine quantitative Vorhersage insgesamt in Frage stellt. Darum liegt der Fokus im Folgenden vielmehr in der Zusammenstellung einer Methodik, welche die verlässliche Erfassung von Trends bei vertretbarem Rechenaufwand ermöglicht.

Radikalischer Charakter

Die Besetzung der Molekülorbitale von geschlossenschalig zu offenschalig erfolgt graduell mit zunehmender Elektronenkorrelation [218]. Moleküle mit einem offenschaligen Singulett-Zustand als Grundzustand können eine fraktionale Besetzung der Grenzorbitale haben und liegen dann als Diradikaloide vor. Dies resultiert aus einer Resonanzstruktur aus einer geschlossenschaligen quinoiden und einer diradikalischen Form (vgl. Abb. 3.7) [168]. Die quinoide Form wird durch die geschlossene Orbitalbesetzung energetisch begünstigt, weist aber eine verminderte Aromatizität auf. Dies wird in der Literatur auch als antiaromatisch bezeichnet. Die diradikalischen Formen werden hingegen energetisch durch einen Gewinn an Aromatizität auf Phenylringen, sogenannten Clar-Sextetten, oder anderen aromatischen Einheiten begünstigt, was auch als proaromatisch bezeichnet wird [219]. Im Beispiel in Abb. 3.7 weist die geschlossenschalige Form zwei Clar-Sextette auf, während die offenschalige Form die Ausbildung von drei Clar-Sextetten erlaubt.

Die Verschiebung der Resonanz von der geschlossenschaligen hin zur offenschaligen Form wird durch den diradikalischen Charakter y_0 charakterisiert [220–223]. Diese Größe leitet sich aus der Configuration-Interaction-Entwicklung ab [218, 224]. Dabei wird die Vielteilchen-Wellenfunktion in einer Basis aus Slater-Determinanten entwickelt, wodurch die Schrödinger-Gleichung in ein Matrix-Eigenwertproblem umgeformt wird. y_0 ergibt sich aus der Gewichtung der doppelten Anregungskonfiguration¹¹ ζ für den Grundzustand des Moleküls [220–222, 225, 226]

$$y_0 = 2\zeta^2. \quad (3.9)$$

¹¹ Bei der doppelten Anregungskonfiguration werden zwei besetzte Spin-Orbitale mit zwei unbesetzten (virtuellen) Orbitalen vertauscht.

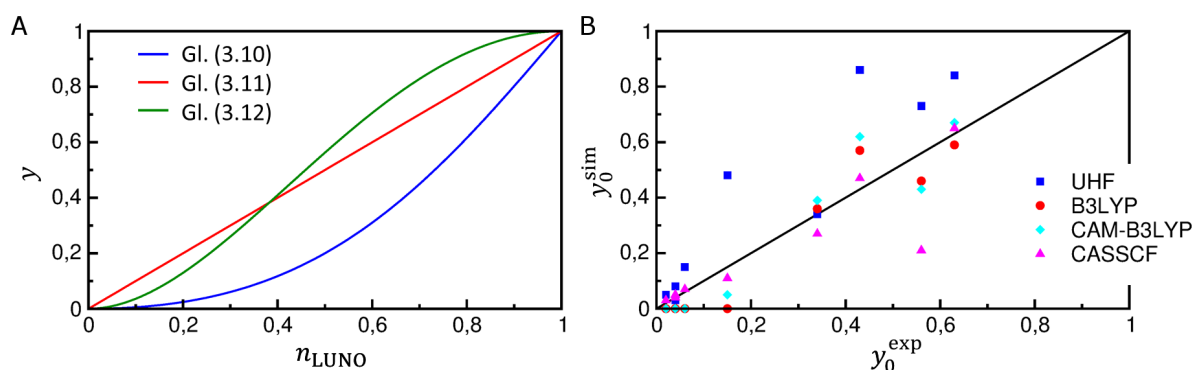


Abb. 3.8. Theoretische Beschreibung des diradikalischen Charakters y_0 . (A) Analytische Zusammenhänge zwischen n_{LUNO} und y_0 . In Anlehnung an [227]. (B) Vergleich zwischen experimentellen Werten für y_0 und simulierten Resultaten basierend auf unterschiedlichen methodischen Ansätzen. Als Basissatz wurde 6-31G** für UHF, B3LYP und CAM-B3LYP sowie 6-31G für CASSCF genutzt. Die entsprechenden Werte sind in Tab. A3 aufgelistet. Die schwarze Linie dient der besseren Sichtbarkeit.

Für Spin-Symmetrie gebrochene¹² HF-Rechnungen sowie DFT-Rechnungen basierend auf langreichweitig-korrigierten Hybrid-Funktionalen folgt hieraus [222, 225, 226]

$$y_0 = 1 - \frac{2\vartheta}{1+\vartheta} \text{ mit } \vartheta = \frac{1}{2} (n_{\text{HONO}} - n_{\text{LUNO}}). \quad (3.10)$$

Dabei beschreibt ϑ den Überlapp der durch Elektronenkorrelation getrennten Orbitale und damit den Überlapp der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen.

Dies lässt einen ersten, phänomenologischen Zugang zur Verknüpfung von molekularer Struktur und y_0 zu. Jede Phenalenyl-Einheit von IDPL-1 (rot hervorgehoben in Abb. 3.7) weist ein nichtbindendes Molekülorbital auf, das im neutralen Zustand von einem Elektron besetzt ist [168, 213]. Bei Kopplung dieser Orbitale über π -Konjugation – wie bei IDPL-1 – kommt es zur Hybridisierung in das doppelt besetzte HOMO und das unbesetzte LUMO von IDPL-1. Im Falle großen Überlapps entstehen ein großer HOMO-LUMO-Abstand und eine geschlossenschalige Konfiguration. Dabei ergibt sich für die Besetzung der natürlichen Orbitale (NO), das heißt die Eigenwerte der Ein-Elektronen-Dichtematrix, ein doppelt besetztes höchstes besetztes NO (HONO) und ein leeres niedrigstes unbesetztes NO (LUNO). Gemäß Gleichung (3.10) liegt ein diradikalischer Charakter von $y_0 = 0$ vor.

Vollständiger diradikalischer Charakter folgt aus einem verschwindenden Überlapp, sodass HOMO und LUMO entartet sind.¹³ In diesem Fall mischt die doppelte Anregungskonfiguration ζ stark in den elektronischen Grundzustand. HONO und LUNO sind mit jeweils einem Elektron besetzt und es gilt $y_0 = 1$. Folglich ist die Lage der Energieniveaus der Grenzorbitale des Moleküls von ϑ abhängig, woraus zum Beispiel auch die rotverschobene Absorption offenschaliger Materialien resultiert.

¹² Bei Spin-Symmetrie gebrochenen Rechnungen dürfen die Wellenfunktionen der beiden Spinorbitale eines Molekülorbitals voneinander abweichen. Dies wird durch ein „U“ in der Notation des quantenchemischen Ansatzes (z. B. UHF oder UB3LYP) vermerkt.

¹³ Der verschwindende HOMO-LUMO-Abstand gilt im Bild der Hückel-Theorie. Diese ist aber nur für Systeme mit schwacher Elektronenkorrelation gültig. Mit zunehmendem diradikalischen Charakter y_0 und der damit einhergehenden Zunahme an Elektronenkorrelation kommt es zum Versagen dieses Modells und einem abgeschwächten Abfall des HOMO-LUMO-Abstands [218].

Für DFT- und CASSCF-Rechnungen¹⁴ folgt aus Gleichung (3.9) eine andere Abhängigkeit von der Besetzung der natürlichen Orbitale [225]

$$y_0 = n_{\text{LUNO}} = 2 - n_{\text{HONO}}. \quad (3.11)$$

Alternativ wird unter anderem für Multireferenzmethoden die von Head-Gordon motivierte Definition genutzt [99, 227]

$$y_0 = n_{\text{LUNO}}^2 (2 - n_{\text{LUNO}})^2 = n_{\text{HONO}}^2 (2 - n_{\text{HONO}})^2. \quad (3.12)$$

Moleküle können auch eine größere Anzahl ungepaarter Elektronen und damit einen höhergradigen radikalischen Charakter aufweisen, was die Einbeziehung tieferer und höherer NOs in die Berechnung erfordert. Solche Zustände lassen sich durch die Einführung von N_U , das die effektive Anzahl ungepaarter Elektronen im Molekül beschreibt, charakterisieren

$$N_U = \sum_{i=1}^M n_i^2 (2 - n_i)^2. \quad (3.13)$$

Hierbei läuft der Index i über alle M NOs des Moleküls. Alternativ kann man diese Größe in radikalische Charaktere unterschiedlicher Ordnung zerlegen, die sich aus höheren Ordnungen der Configuration-Interaction-Entwicklung ergeben. Der tetradikalische Charakter y_1 kann wie folgt mittels CASSCF-Rechnungen bestimmt werden

$$y_1 = n_{\text{LUNO}+1} = 2 - n_{\text{HONO}-1}. \quad (3.14)$$

Die einzelnen Gleichungen zur Berechnung des diradikalischen Charakters y_0 stellen eine unterschiedliche Gewichtung mit der Besetzung der NOs dar (vgl. Abb. 3.8A) [227]. Während y_0 in Gleichung (3.11) linear mit n_{LUNO} variiert, verläuft es parabolisch mit einem Minimum bei $n_{\text{LUNO}} = 0$ für Gleichung (3.10) und mit Extrempunkten bei $n_{\text{LUNO}} = 0$ und $n_{\text{LUNO}} = 1$ für Gleichung (3.12).

Um dieser scheinbaren Subjektivität entgegen zu wirken, werden im Folgenden experimentelle Resultate für y_0 als Referenz genutzt. Kamada *et al.* leiteten basierend auf Gleichung (3.9) eine experimentell zugängliche Definition von y_0 her [217]

$$y_0^{\text{exp}} = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{E_{S_{1u}, S_{1g}} - E_{T_{1u}, S_{1g}}}{E_{S_{2g}, S_{1g}}} \right)^2}. \quad (3.15)$$

Dabei beschreibt $E_{S_{1u}, S_{1g}}$ die Anregungsenergie aus dem Grundzustand des Moleküls (Singulett mit gerader Symmetrie) in den ersten ionischen Singulett-Zustand ungerader Symmetrie. Diese entspricht dem niedrigsten Energiepeak in Ein-Photon-Absorptionsspektren. Analog beschreibt $E_{S_{2g}, S_{1g}}$ die Anregung in den zweiten ionischen Singulett-Zustand gerader Symmetrie und kann mittels Zwei-Photonen-Spektroskopie bestimmt werden. $E_{T_{1u}, S_{1g}}$ ergibt sich aus der Anregung in den ersten Triplett-Zustand und wird experimentell vor allem aus Elektron-Spin-Resonanz-Experimenten und supraleitenden Quanteninterferenzeinheit-Messungen extrahiert.

In Abb. 3.8B sind experimentelle und theoretische Resultate für den diradikalischen Charakter y_0 für die in Abb. A4A aufgeführten Moleküle basierend auf unterschiedlichen theoretischen Methoden gegenübergestellt. Für die Relaxierung der Moleküle wurde einheitlich das langreichweitig-korrigierte UCAM-B3LYP Funktional in Kombination mit dem 6-31G** Basissatz verwendet, um eine, gegenüber

¹⁴ Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) gehört zu der Klasse der Multikonfigurationsmethoden [193]. Bei DFT werden innerhalb des SCF-Verfahrens zur Energieminimierung die Entwicklungskoeffizienten des Grundzustands optimiert. Dies wird bei CASSCF um eine vollständige Configuration-Interaction-Entwicklung für den zu definierenden aktiven Raum erweitert. Dieser umspannt üblicherweise die Grenzorbitale. Entsprechend werden alle möglichen Anregungen innerhalb dieser Orbitale in der Rechnung berücksichtigt, während Orbitale außerhalb des aktiven Raums entweder doppelt besetzt oder unbesetzt bleiben.

B3LYP, verbesserte Beschreibung der Delokalisation der Orbitale zu erzielen. In der Literatur wird am häufigsten der UHF-Ansatz unter Verwendung von Gleichung (3.10) zur Bestimmung von y_0 genutzt. Dieser Ansatz überschätzt jedoch systematisch die experimentellen Ergebnisse. Der experimentelle Trend wird allerdings wiedergegeben. Dies ist in Übereinstimmung zu den Resultaten von Kamada *et al.* [217].

Als zweite Methode wurde der UB3LYP/6-31G** Ansatz in Kombination mit Gleichung (3.11) zur Berechnung von y_0 verwendet. Für Moleküle mit ausgeprägtem diradikalischen Charakter ($y_0^{\text{exp}} \gtrsim 0,3$) werden die experimentellen Werte besser reproduziert als mit UHF, allerdings wird der diradikalische Charakter für nahezu geschlossenschalige Moleküle ($y_0^{\text{exp}} \lesssim 0,2$) nicht erkannt. Für Rechnungen mit UCAM-B3LYP/6-31G** in Kombination mit Gleichung (3.10) ergeben sich ähnliche Resultate.

Die höchste Genauigkeit mit einer *RMSD* von 0,12 liefert CASSCF(2,2)/6-31G mit einem aktiven Raum von zwei Elektronen und zwei Orbitalen unter Verwendung von Gleichung (3.11).¹⁵ Nur für das Zethren OZ-TIPS wird eine überraschend große Abweichung zum experimentellen Resultat beobachtet. Dennoch kann dieser Ansatz als am besten geeignet für die quantitative Analyse des diradikalischen Charakters y_0 innerhalb eines systematischen Materialstudiums angesehen werden.

Multireferenzmethoden, wie π -MR-AQCC, ermöglichen eventuell eine noch genauere Vorhersage. Allerdings sind diese Methoden aufgrund ihres erhöhten Rechenaufwands nur für punktuelle Analysen zu empfehlen [99]. Es sei hierbei zudem anzumerken, dass das in den Abschnitten 3.2 und 3.3 zur Simulation der elektronischen Struktur genutzte M06-2X-Funktional zur Beschreibung offenschaliger Moleküle eher ungeeignet erscheint. Testrechnungen ergaben deutliche Abweichungen vom Experiment.

Singulett-Triplett-Abstand

Abseits der Anzahl an ungepaarten Elektronen, welche den radikalischen Charakter definiert, lassen sich offenschalige Materialien in zwei Gruppen untergliedern: solche mit Singulett-Zustand und solche mit Triplett-Zustand als Grundzustand. Aufgrund des Effekts der dynamischen Spin-Polarisation gibt es vergleichsweise wenige Materialien, die zur zweiten Gruppe gehören [228]. Die von Zeng *et al.* mit Fluoren funktionalisierten Tetrabenzo-Chichibabin-Kohlenwasserstoffe weisen einen Triplett-Zustand auf, der um 15 meV tiefer liegt als der Singulett-Zustand [229]. Li *et al.* synthetisierten zudem ein vergleichsweise stabiles Dibenzopentacen mit Triplett-Grundzustand [230]. Dabei handelt es sich um ein Molekül mit sogenannter non-Kekulé-Struktur. Für derartige Moleküle lässt sich keine geschlossenschalige elektronische Struktur konstruieren. Dadurch sind die Moleküle weitaus instabiler als die in dieser Dissertation schwerpunktmäßig behandelten Moleküle, für welche geschlossenschaliger und offenschaliger Zustand konkurrieren. Doch bereits Materialien mit einer Übergangsenergie auf der Größenordnung der thermischen Energie bei Raumtemperatur (≈ 25 meV) wären wünschenswert für Anwendungen auf den Gebieten des molekularen Magnetismus und der Spintronik [171].

Diese Zielgröße ist mit dem radikalischen Charakter verknüpft und entspricht der Energie $E_{T_{1u},S_{1g}}$ in Gleichung (3.15) [217, 218]. Eine Berechnung der adiabatischen Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand¹⁶ basierend auf DFT-Rechnungen erscheint auf den ersten Blick einfach

¹⁵ Mit einer Vergrößerung des aktiven Raums geht eine Schwankung von y_0 um etwa ± 15 % einher.

¹⁶ Bei der Charakterisierung offenschaliger Moleküle ist weniger die Energie für den vertikalen Übergang vom Singulett- in den Triplett-Zustand als vielmehr die Lage der Energieminima zueinander von Interesse, weswegen im Folgenden eine Charakterisierung der adiabatischen Energiedifferenz erfolgt.

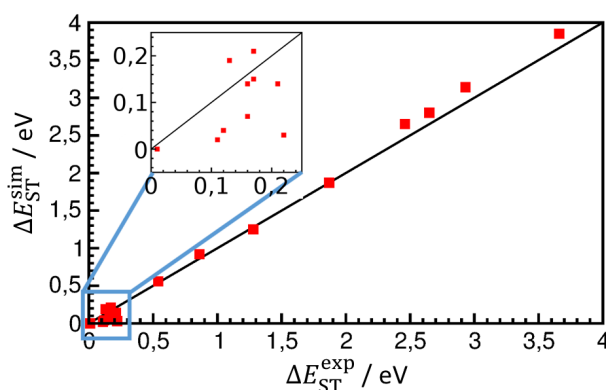


Abb. 3.9. Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Resultaten für ΔE_{ST} . Als DFT-Ansatz wurde UCAM-B3LYP/6-31G** genutzt. Die Werte sind in Tab. A4 aufgelistet. Die schwarze Linie dient der besseren Sichtbarkeit.

$$\Delta E_{ST} = E_T(q_T) - E_S(q_S), \quad (3.16)$$

$E_T(q_T)$ beschreibt die Gesamtenergie des Moleküls im Triplett-Zustand in der relaxierten Triplett-Geometrie q_T . $E_S(q_S)$ ist die Gesamtenergie des Moleküls im (eventuell offenschaligen) Singulett-Zustand in der entsprechenden relaxierten Geometrie q_S .

Allerdings kommt es bei Spin-Symmetrie gebrochenen DFT-Rechnungen zur Kontamination der Wellenfunktionen durch höhere offenschalige Zustände. Durch die Beimischung höherer Spinzustände sind die sich ergebenden Wellenfunktionen keine Eigenfunktionen des Quadrats des Spinoperators \hat{S}^2 [216, 231]. Hajgató *et al.* zeigten zum Beispiel für Acene Abweichungen in ΔE_{ST} gegenüber experimentellen Resultaten und post-HF-Simulationen [96]. In GAUSSIAN09 wird die Wellenfunktion automatisch um die kontaminierende Komponente des ersten Triplett-Zustands, die für einfache Moleküle den dominanten Beitrag zur Kontamination liefert, korrigiert. Diese Korrektur bezieht sich aber nicht auf die Gesamtenergie. Hierfür entwickelten Yamaguchi *et al.* eine Korrekturformel, die $E_S(q_S)$ um die Kontamination durch den ersten Triplett-Zustand korrigiert [232, 233]

$$E'_S(q_S) = E_S(q_S) - f \cdot \Delta E_{ST} \text{ mit } f = \frac{1\langle S^2 \rangle}{3\langle S^2 \rangle - 1\langle S^2 \rangle}, \quad (3.17)$$

wobei $1\langle S^2 \rangle$ der Erwartungswert des Spinquadrats im ersten Singulett-Zustand und $3\langle S^2 \rangle$ der entsprechende Wert im ersten Triplett-Zustand sind.

In Abb. 3.9 sind für die in Abb. A4 aufgeführten Moleküle experimentelle und simulierte Resultate für ΔE_{ST} gegenübergestellt. Für die Berechnung der Energien wurde aufgrund der Limitationen von M06-2X das langreichweitig-korrigierte Funktional UCAM-B3LYP in Verbindung mit dem 6-31G** Basissatz gewählt. Korrekturformel (3.17) wurde für Moleküle angewandt, für die eine dominante Spinkontamination durch den ersten Triplett-Zustand vorlag. Diese Methodik erzielt eine *RMSD* von 0,12 eV. Diese Abweichung ist überraschend gering. Im Gegensatz zu den Simulationen, die in Gasphase durchgeführt werden, wirkt sich das polarisierbare Medium im Experiment auf ΔE_{ST} aus [96]. Wie von Das *et al.* aufgezeigt, liefern aufwändige Multireferenzmethoden systematisch von experimentellen Werten und DFT-Resultaten abweichende Ergebnisse [99]. In der hier vorgestellten Methodik wurden auch relativistische Korrekturen und Beiträge durch Nullpunktschwingungen vernachlässigt [96]. Es ist deswegen davon auszugehen, dass die Simulationen aufgrund des Ausgleichs unterschiedlicher Effekte gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen liefern.

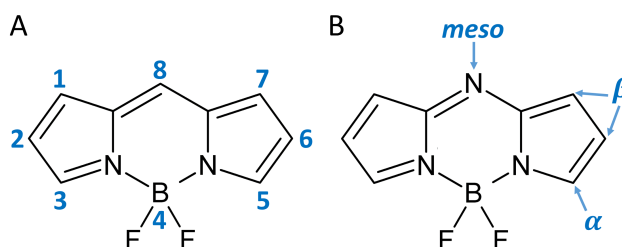


Abb. 3.10. Grundgerüst der BODIPYs und aza-BODIPYs. (A) BODIPY mit IUPAC-Nummerierung. (B) aza-BODIPY mit Bezeichnung möglicher Funktionalisierungspositionen. In Anlehnung an Ref. [237].

Darüber hinaus ist auch die Anwendung der Korrekturformel (3.17) kritisch zu sehen. Insbesondere Moleküle mit ausgedehntem π -Elektronensystem weisen meist eine dominante Kontamination durch höhere offenschalige Zustände auf, die durch die Gleichung nicht korrigiert werden kann. Das heißt, dass für diese Moleküle keine effektive Korrektur der Spinkontamination erfolgt. Für Querschnittsstudien über mehrere Molekülklassen hinweg kann dies zu einer Inkonsistenz in der Beurteilung der Resultate führen. Während es für manche Moleküle als zweckmäßig erscheint, die Korrekturformel aufgrund einer dominanten Kontamination durch den ersten Triplett-Zustand anzuwenden, kann für andere Moleküle keine angemessene Korrektur erfolgen.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollte DFT nur zu einer qualitativen Analyse innerhalb einer Molekülklasse genutzt werden. Damit erscheint UCAM-B3LYP, auch unter Berücksichtigung der notwendigen Rechenressourcen, als geeignet für eine Anwendung innerhalb der Toolbox. Eine quantitative Vorhersage des Singulett-Triplett-Abstands ΔE_{ST} , insbesondere über mehrere Molekülklassen hinweg, ist hingegen kritisch zu sehen.

Odd Electron Density

Für die Position der Energieniveaus, die Absorptionseigenschaften und die Reorganisationsenergie wurde ein Bezug zur Struktur der Grenzorbitale aufgezeigt. Die offenschaligen Eigenschaften sind mit der Dichte der ungepaarten Elektronen, der Odd Electron Density *OED*, verknüpft [99, 234]. Diese ist wie folgt definiert [227, 235]

$$OED(\mathbf{r}) = \sum_k \min(2 - n_k, n_k) \rho_k(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Die Elektronendichten $\rho_k(\mathbf{r})$ der natürlichen Orbitale und die dazugehörigen Besetzungszahlen n_k können über DFT-Rechnungen bestimmt werden. Dabei gilt für geschlossenschalige Orbitale $\min(2 - n_k, n_k) = 0$. Die Bestimmung der *OED* erfolgt mit Hilfe von MULTIWFN [236].¹⁷

3.3 BODIPYs als NIR-absorbierende Donatoren für Mehrschichtsolarzellen

Als erstes Anwendungsgebiet der Toolbox widmet sich dieser Abschnitt der systematischen Untersuchung der Materialklasse der 4,4'-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPYs, Abb. 3.10A) und insbesondere der Unterklasse der aza-BODIPYs (Abb. 3.10B). Aufgrund ihrer starken Absorption im nahinfraroten Spektralbereich sind sie in der Organischen Elektronik insbesondere als Donatormaterial für Mehrschichtsolarzellen relevant [81, 238]. In dieser Solarzellenarchitektur werden

¹⁷ Eine Vielzahl von Publikationen zu offenschaligen Materialien zeigen anstelle der *OED* die Spindichte und/oder die partiell besetzten Molekülorbitale. Allerdings werden diese durch die Spinkontamination beeinflusst und erlauben daher keine verlässliche Bestimmung von Designregeln.

komplementär absorbierende Dünnschichten vertikal zu einem Bauelement zusammengefügt [37, 38]. Experimentell konnten Systeme mit bis zu drei Schichten mit Rekorderffizienzen von 17,3 % hergestellt werden [34, 35, 238]. Für die Herstellung derartiger Solarzellen bietet sich insbesondere das Verfahren des Aufdampfens an, weil es gegenüber der Herstellung aus Lösung eine bessere Kontrolle der Filmdicken erlaubt [37].

Bisher gibt es zu BODIPYs kaum Alternativen an Materialien, die sowohl eine intensive rotverschobene Absorption als auch eine hinreichend ausgeprägte thermische Stabilität zum Aufdampfen der Materialien aufweisen. Vielversprechender erscheint daher zur weiteren Verbesserung der Solarzellen die zielgerichtete Funktionalisierung der BODIPYs. Eine Herausforderung stellt dabei der aus der rotverschobenen Absorption folgende kleine HOMO-LUMO-Abstand dar. Mit diesem geht nicht selten auch eine verminderte Leerlaufspannung U_{OC} einher [3].

Die in Abb. 3.10 gezeigten molekularen Grundgerüste bieten für eine Verbesserung der Materialeigenschaften vielfältige Funktionalisierungsoptionen [237]. Zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften, das heißt zur Rotverschiebung des Absorptionsmaximums λ und zur Vergrößerung der Oszillatorstärke ν , gibt es bereits theoretische und experimentelle Studien [81, 237, 239, 240]. Im Rahmen der Anwendung der Toolbox sollen bestehende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen um eine Optimierung der Energieniveaus und der Reorganisationsenergie für Lochtransport Λ_+ erweitert werden. Beispielsweise geht eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums für bekannte BODIPYs meist mit einer Verringerung des Ionisationspotentials IP einher, während die Elektronenaffinität EA annähernd unverändert bleibt [3, 188, 189]. Um einer Reduktion der Leerlaufspannung U_{OC} entgegenzuwirken, braucht es Strategien zur Optimierung des Abstands zwischen der Elektronenaffinität des Donators und der Elektronenaffinität des Akzeptors [54, 69]. Obgleich Ni *et al.* leicht diradikalische BODIPYs mit stark rotverschobener Absorption synthetisiert und charakterisiert haben, werden in diesem Abschnitt weitestgehend geschlossenschalige Moleküle aufgrund ihrer höheren Stabilität untersucht [210]. Eine Untersuchung der Offenschaligkeit erfolgt entsprechend nur punktuell.

Methodisch ist vorab anzumerken, dass sich analog zu den Absorptionseigenschaften (vgl. Unterabschnitt 3.2.2) auch die simulierten Gasphasenwerte der Energieniveaus innerhalb der Unsicherheit der Simulationsmethoden nur durch eine empirische Verschiebung von experimentellen CV-Daten im polarisierbaren Medium unterscheiden: $IP_{CV} = IP_{Vak} - 1,33$ eV und $EA_{CV} = EA_{Vak} + 1,44$ eV [5]. Diese Systematik ergibt sich aus der weitestgehend von der Funktionalisierung unabhängigen elektronischen Struktur des molekularen Grundgerüsts, der vergleichsweise gleichbleibenden Elektrostatik der Moleküle und der vergleichsweise geringen Variation in Reorganisationsenergie Λ und ionischem Radius r_{Ion} . Die aus den empirischen Verschiebungen folgenden Abschätzungen in Dichlormethan sind in den nachfolgenden Abbildungen in Klammern angegeben.

Die Funktionalisierung des BODIPY-Grundgerüsts BP1 lässt sich in primäre Strategien (Veränderungen am molekularen Grundgerüst) und sekundäre Strategien (Anbringung von peripheren Substituenten am molekularen Grundgerüst) unterteilen. Im Rahmen des ersten Ansatzes werden im Folgenden Effekte durch Benzanellierung (Unterabschnitt 3.3.1), Funktionalisierung an der *meso*-Position (Unterabschnitt 3.3.2), und Funktionalisierung am Bor-Atom (Unterabschnitt 3.3.3) diskutiert. Die Unterabschnitte 3.3.4 bis 3.3.6 umfassen die sekundären Funktionalisierungsstrategien der Anbringung von Substituenten an der β -Position, an der α -Position sowie die Planarisierung der Substituenten an der α -Position.

Dabei werden die Funktionalisierungsstrategien überwiegend für das *aza*-BODIPY-Grundgerüst untersucht. Wie sich zeigen wird, können die Erkenntnisse auf Moleküle mit alternativer Funktionalisierung

an der *meso*-Position übertragen werden. Im Allgemeinen besteht ein Schwerpunkt der Analyse in der möglichen unabhängigen Verbindung von Funktionalisierungsstrategien zum Design optimierter NIR-absorbierender Donatoren. Auf diese Weise könnten Funktionalisierungsstrategien derart kombiniert werden, so dass sich ihre Vorzüge verstärken und Nachteile ausgleichen, was das maßgeschneiderte Design vereinfacht [162]. Der Abschnitt schließt mit einer Zusammenfassung in Unterabschnitt 3.3.7.

3.3.1 Benzanellierung

Für vielfältige Molekülklassen konnten bereits positive Effekte durch Delokalisation der Grenzorbitale festgestellt werden [80]. Dies kann für *aza*-BODIPYs am einfachsten mittels Anellierung von Phenylringen an der α -Position (z. B. Moleküle BP3, BP9) oder an der β -Position (z. B. BP2, BP4 - BP8) realisiert werden. Resultate für ausgewählte molekulare Grundgerüste sind in Abb. 3.11 präsentiert. Durch Benzanellierung ist stets eine Verringerung des Abstands zwischen HOMO und LUMO festzustellen, was zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums führt. Zugleich kommt es – außer für Molekül BP3 – zu einer starken Verringerung der Reorganisationsenergie für Lochtransport $\Lambda = \Lambda_+$. Für dieses Molekül sorgen sterische Behinderungen durch die zentrale Borodifluorid-Gruppe für eine Biegung der angebrachten Ringe aus der Ebene heraus. Diese intramolekularen mechanischen Spannungen bewirken eine starke Deformation in den ionischen Zustand, wodurch die Reorganisationsenergie gegenüber dem unfunktionalisierten molekularen Grundgerüst BP1 trotz stärkerer Orbitaldelokalisation nur wenig sinkt.

Vergleicht man BP2 und BP3, so zeigt sich eine um 17 nm größere Rotverschiebung und eine deutlich kleinere Reorganisationsenergie für das erste Molekül. Dem steht eine größere Oszillatorstärke von BP3 gegenüber. Außerdem geschieht die Rotverschiebung vor allem durch eine Anhebung von *EA*, während für Molekül BP2 *EA* im Vergleich zu BP1 sogar leicht absinkt und *IP* um 0,71 eV kleiner wird. Dies führt potentiell zu einem Abfall der Leerlaufspannung und folglich zu einer Verringerung der Effizienz der Solarzellen. Die Ursache für die Rotverschiebung folgt aus Unterschieden in der Delokalisation der Grenzorbitale über die fusionierten Gruppen, wie in Abb. 3.12 zu sehen ist. Für BP2 kommt es zu einer Fortführung der Knotenebene für das HOMO und folglich zu einer ausgeprägten Delokalisation. Dies ist unter anderem auf die Acen-ähnliche Orbitalstruktur zurückzuführen. Dies gilt jedoch nicht für das LUMO, wodurch für dieses Orbital eine geringere Delokalisation festzustellen ist. Folglich kommt es zu einer Absenkung von *IP*, während *EA* weitestgehend unverändert bleibt. Für BP3 kommt es hingegen zu einer vergleichbaren Delokalisation beider Grenzorbitale über die Ringstrukturen und damit zu einer vergleichbaren Verschiebung von *IP* und *EA*.

Für die Entwicklung optimierter Donormaterialien ist, basierend auf diesen Resultaten, die Benzanellierung an der α -Position der Benzanellierung an der β -Position vorzuziehen. Darüber hinaus zeigen beispielsweise BODIPYs mit fusionierten Thieno-Pyrrol-Gruppen an der α -Position als auch die Gruppe der sogenannten Keio-Fluors noch bessere Eigenschaften für Solarzellenanwendungen, u. a. aufgrund erhöhter Oszillatorstärken [241–243]. Dennoch finden zumeist Moleküle basierend auf Struktur BP2 Anwendung als Donatoren in organischen Solarzellen. Deren Eigenschaften können durch sekundäre Funktionalisierung der molekularen Grundgerüste besser optimiert werden. Anbringung von Substituenten an der α -Position führt zu einer stärkeren Beeinflussung der Moleküleigenschaften als Funktionalisierung an der β -Position [5]. Ein Problem dieser Moleküle ist jedoch vor allem ihr vergleichsweise kleines *IP*. In den folgenden Unterabschnitten werden Funktionalisierungsstrategien zur Behebung dieses Defizits aufgezeigt.

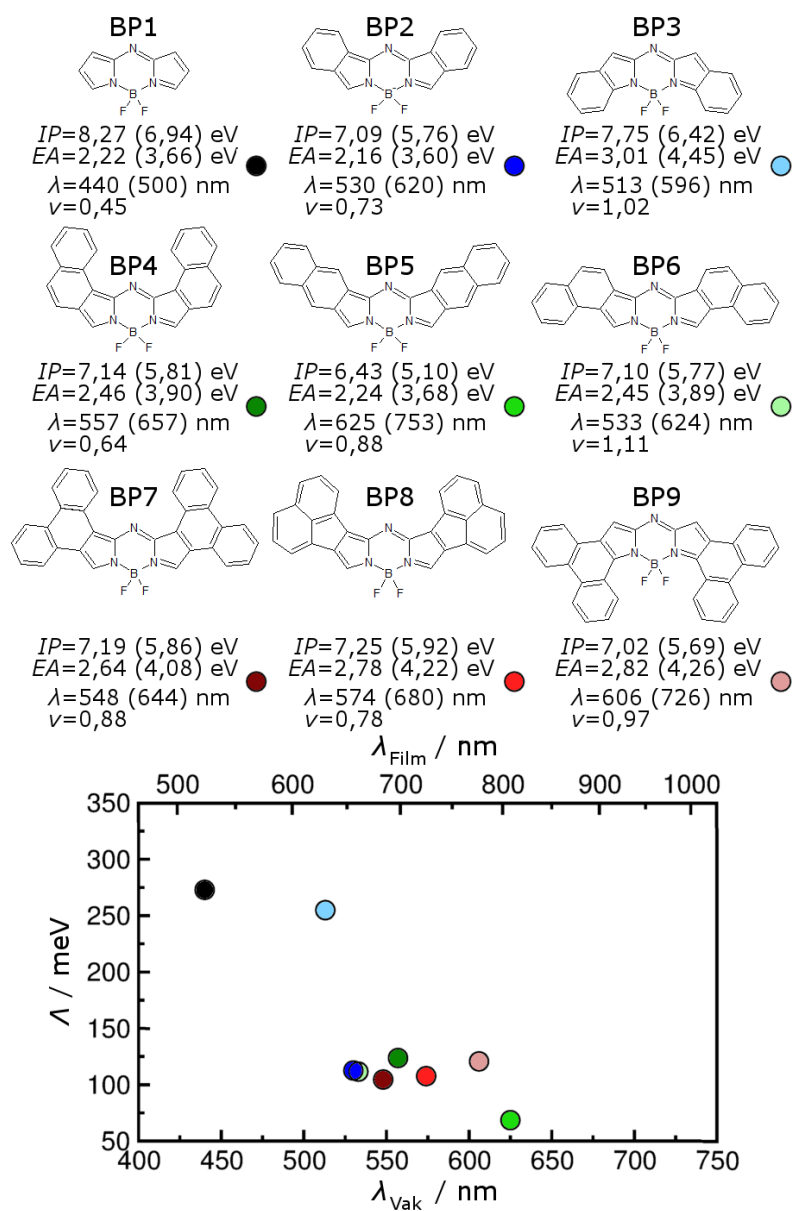


Abb. 3.11. Eigenschaften von aza-BODIPYs bei Benzanellierung an α - und β -Position [5].

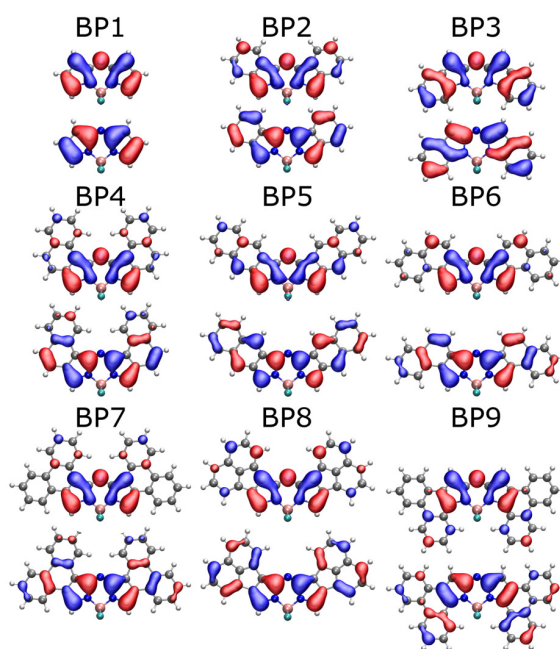


Abb. 3.12. Grenzorbitale unterschiedlicher aza-BODIPYs. LUMO (oben) und HOMO (unten). Berechnung erfolgte mit M06-2X/cc-pVTZ [5].

Das molekulare Grundgerüst kann über die Strukturen BP2 und BP3 hinausgehend erweitert werden. Hierbei ist es das Ziel, durch eine verstärkte Delokalisation der Grenzorbitale eine weitere Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und eine Verringerung der Reorganisationsenergie zu erzielen. Moleküle BP4 bis BP9 stellen mögliche strukturelle Varianten dar. BP5 weist die besten Eigenschaften aufgrund einer optimierten Weiterführung der Knotenebene des HOMO auf (siehe Abb. 3.12). Folglich führt die Funktionalisierung zu einer weiteren Verringerung von IP um 0,66 eV.

Bei weiterer Funktionalisierung an der α -Position mit Phenyl- und Thienyl-Gruppen kommt es zu einer verstärkten Rotverschiebung des Absorptionsmaximums auf Kosten einer Verringerung von IP (siehe Abb. 3.13). Damit ist das molekulare Grundgerüst BP5 als Grundlage für Donatoren eher ungeeignet, weil zu kleine Leerlaufspannungen für entsprechende Solarzellen zu erwarten sind. Auch Strukturen mit BP4 zeigen vorteilhafte Eigenschaften gegenüber den analogen Molekülen basierend auf dem benz-aza-BODIPY BP2. Sowohl für BP4a als auch für BP4b wird eine Absenkung der Orbitalenergien und eine geringe Rotverschiebung des Absorptionsmaximums auf Kosten einer Vergrößerung der Reorganisationsenergie beobachtet.

Für das zielgerichtete Design maßgeschneiderter organischer Materialien ist die Unabhängigkeit unterschiedlicher Funktionalisierungseffekte von Bedeutung [162]. Basierend auf den in Abb. 3.13 untersuchten Molekülen kann von einer Unabhängigkeit zwischen Benzanellierung an der β -Position und Funktionalisierung an der α -Position ausgegangen werden. Das Anbringen funktioneller Gruppen führt für die molekularen Grundgerüste BP2, BP4 und BP5 zu ähnlichen Eigenschaftsänderungen. Dies liegt an der vergleichbaren Gestalt der Grenzorbitale, die sich vor allem im Grad ihrer Delokalisation unterscheiden. Darüber hinaus bestehen vergleichbare intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Substituenten und dem molekularen Grundgerüst, sodass die Moleküle ähnliche Diederwinkel aufweisen. Im Folgenden werden Funktionalisierungen am Beispiel von BP2 untersucht. Aufgrund der beobachteten Unabhängigkeit der molekularen Eigenschaften sind ähnliche Trends für BP4 und BP5 zu erwarten.

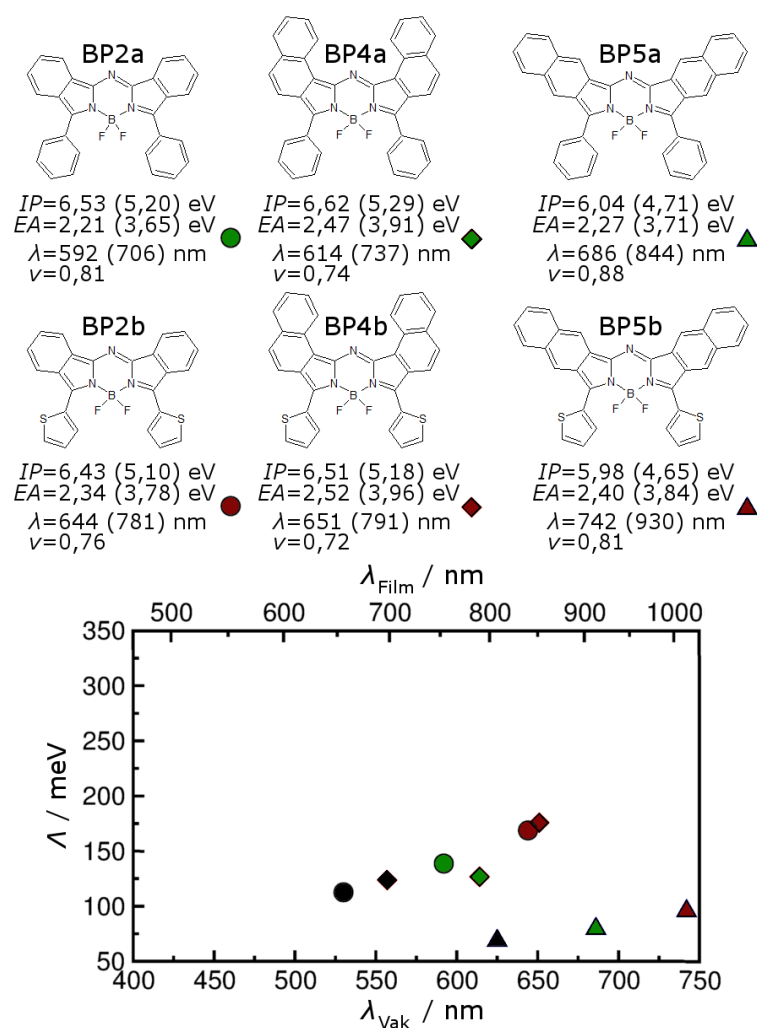


Abb. 3.13. Verbindung von Funktionalisierung an der β -Position und an der α -Position. Schwarze Symbole repräsentieren Moleküle BP2 (Kreis), BP4 (Karo) und BP5 (Dreieck). Die beiden Funktionalisierungsstrategien beeinflussen die Moleküleigenschaften der aza-BODIPYs weitestgehend unabhängig voneinander [5].

3.3.2 Funktionalisierung an der *meso*-Position

Im vorangegangenen Unterabschnitt wurde mit der *aza*-BODIPY Struktur bereits eine vom grundsätzlichen BODIPY-Grundgerüst (vgl. Abb. 3.10) abweichende Molekülstruktur untersucht. Diese Funktionalisierung an der *meso*-Position führt bei gleichzeitiger Benzanellierung an der β -Position zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um 230 meV. Allerdings sind *aza*-BODIPYs auch schwieriger zu synthetisieren [206]. Abb. 3.14 zeigt die Eigenschaften benzanellierter molekularer Grundgerüste unter Variation der Funktionalisierung an der *meso*-Position. Im Vergleich zu den benz-*aza*-BODIPYs BP2 und BP2a zeigen nur die mit einer Cyano-Gruppe funktionalisierten Moleküle bessere Eigenschaften für eine Anwendung als NIR-absorbierender Donator. Aufgrund des, im Vergleich zum Stickstoff, elektronenärmeren Charakters werden die Molekülorbitale abgesenkt. Hervorzuheben ist die Unabhängigkeit der Moleküleigenschaften zur peripheren Funktionalisierung an der α -Position mit Phenyl-Gruppen. Erneut kommt es sowohl zu keinen sterischen Behinderungen zwischen den funktionellen Gruppen als auch zu einer ähnlichen Orbitalstruktur innerhalb des molekularen Grundgerüsts.

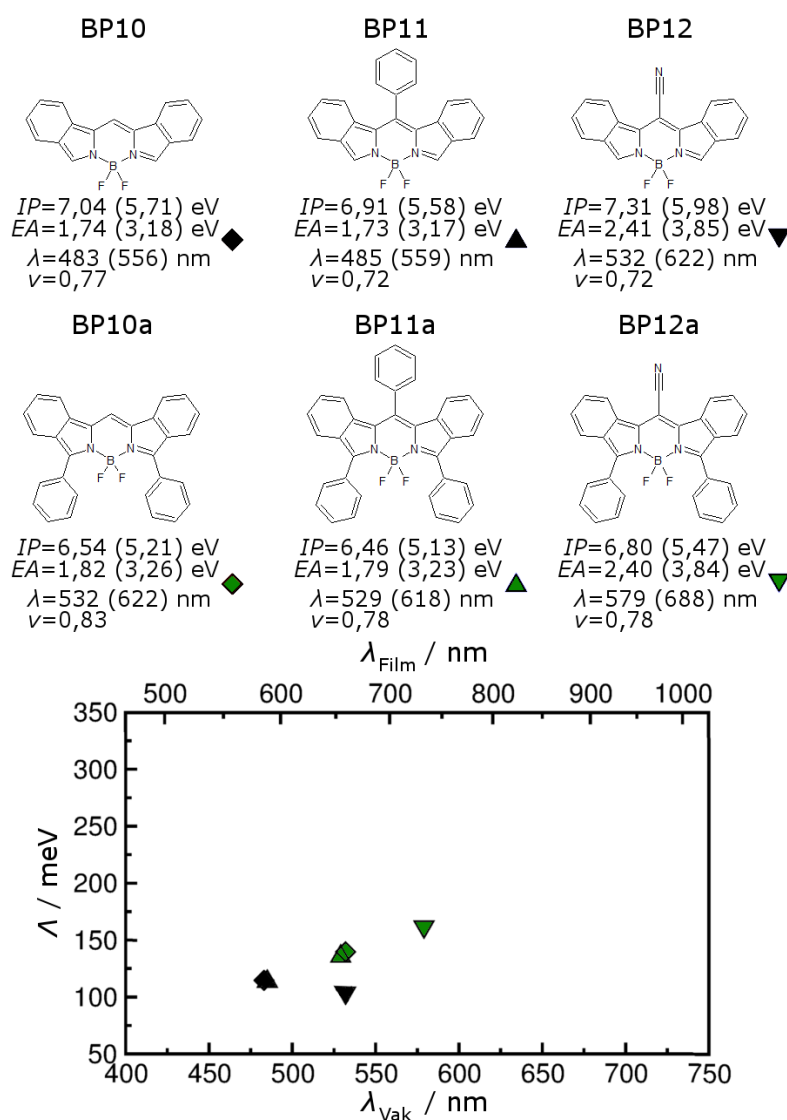


Abb. 3.14. Variation der Funktionalisierung an der meso-Position für benzanellierte BODIPYs. Es zeigt sich eine Unabhängigkeit der molekularen Eigenschaften bei gleichzeitiger Funktionalisierung an der α -Position [5].

3.3.3 Funktionalisierung am Bor-Atom

In den letzten Jahren zeigten Moleküle mit veränderter Funktionalisierung am Bor-Atom vielversprechende Eigenschaften [3, 237, 244–246]. In Abb. 3.15 sind die Eigenschaften der exemplarischen molekularen Grundgerüste BP13 bis BP18 zusammengefasst. Hierbei stellt die Funktionalisierung von BP18 mit Fluoren eine Ausnahme in der Untersuchungsreihe dar, weil es sich um einen, gegenüber der Difluorid-Gruppe, elektronenreicheren Substituenten handelt. Diese Funktionalisierung führt zu einer unerwünschten weiteren Absenkung des *IP* gegenüber Molekül BP2. Allerdings konnte für Prototypen basierend auf Molekül BP18 eine Verbesserung der thermischen Stabilität und somit der Ausbeute bei Sublimation erzielt werden [3].

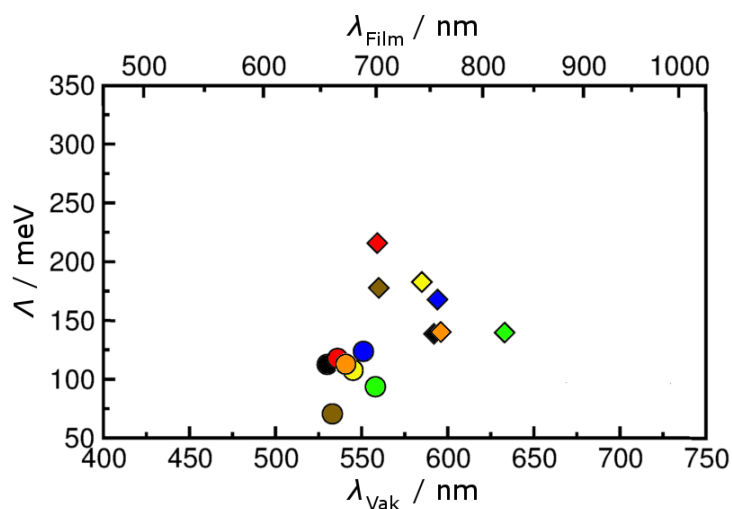
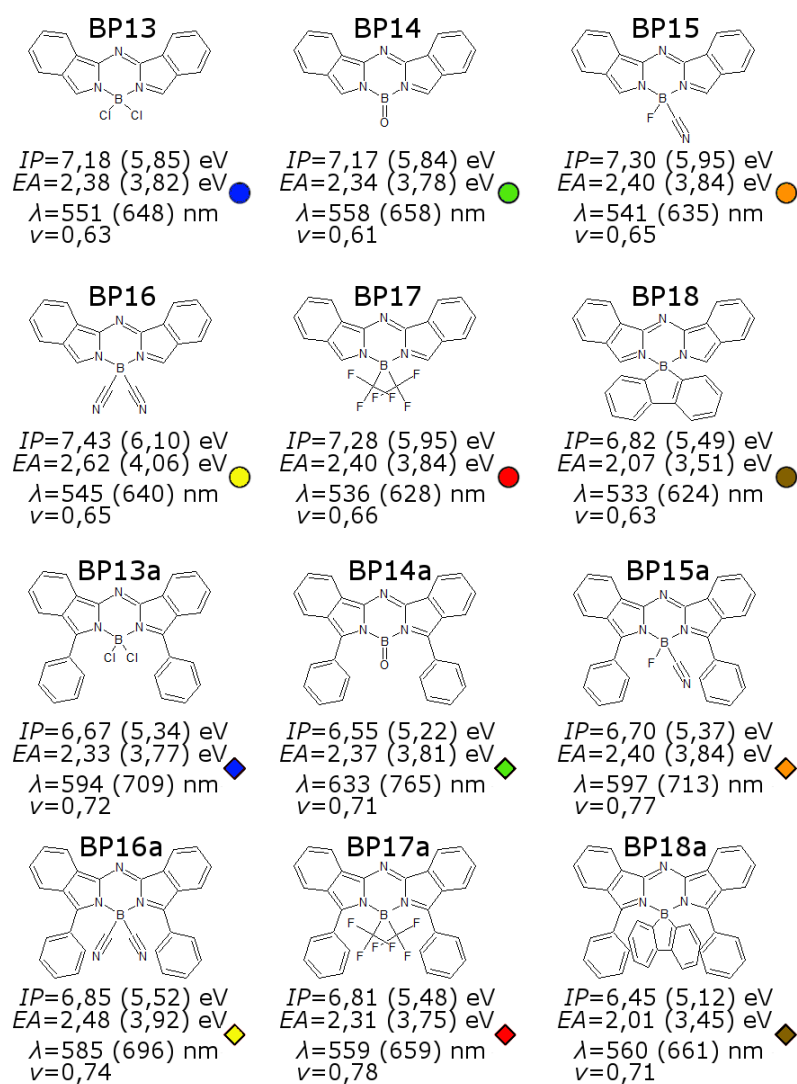


Abb. 3.15. Variation der Funktionalisierung am Bor-Atom für benz-aza-BODIPYs. Schwarze Symbole repräsentieren Moleküle BP2 und BP2a. Eine unabhängige Veränderung der molekularen Eigenschaften durch gleichzeitige Funktionalisierung an der α -Position ist nur bei vergleichbarer Sterik möglich [5].

Durch die Ersetzung der Fluor-Atome durch elektronenärmere Gruppen können vielversprechende Eigenschaftsveränderungen beobachtet werden. Mit steigender Elektronenaffinität der Substituenten werden die Orbitalenergien graduell abgesenkt. Folglich weist BP16 mit zwei Cyano-Gruppen die tiefsten Grenzorbitale auf. Die Verschiebungen in den Orbitalenergien gehen teilweise mit schwachen Rotverschiebungen des Absorptionsmaximums λ einher. Aufgrund dieser Eigenschaftsveränderungen bietet sich diese Strategie an, um die Energieniveaus zwischen Donator und Akzeptor optimal aufeinander abzustimmen.

Für die Entwicklung maßgeschneiderter Donatoren unter Nutzung der Funktionalisierung am Bor-Atom ist erneut die Unabhängigkeit der molekularen Eigenschaften von anderen Funktionalisierungsstrategien hilfreich. In Abb. 3.15 sind Resultate für Moleküle mit Phenyl-Gruppen an der α -Position aufgeführt. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der sterischen Größe der Substituenten. Die stärksten Veränderungen zeigen sich in den Moleküleigenschaften für das molekulare Grundgerüst BP14, das mit nur einem Sauerstoffatom den kleinsten Substituenten aufweist. Dies ermöglicht eine flache Anordnung der Phenylringe, was zu einer erhöhten Delokalisation der Grenzorbitale führt.

Kleinere, aber ähnliche Veränderungen in den Moleküleigenschaften zeigen die molekularen Grundgerüste BP2, BP13 und BP15 bei Anbringung von Phenylringen an der α -Position. Diese Gruppen gehen aus der Ebene des Grundgerüsts heraus und stellen sterische Hindernisse für die Phenylringe dar, sodass diese einen größeren Diederwinkel im Vergleich zu BP14a aufweisen. Dies hat reduzierte Anteile der Grenzorbitale auf den Phenylringen zur Folge. Die sterisch besonders anspruchsvollen Gruppen der Moleküle BP16, BP17 und BP18 führen zu einer weiteren Vergrößerung der Diederwinkel, wodurch die Rotverschiebung des Absorptionsmaximums für diese Spezies am geringsten ist. Diese intramolekularen sterischen Behinderungen erhöhen zudem die Reorganisationsenergie. Einen strukturellen Kompromiss stellt die partielle Ersetzung von Fluoratomen durch elektronenärmere Gruppen, wie bei BP15, dar [246]. Diese erlauben eine vergleichsweise flache Anordnung der Seitengruppen und weisen zugleich gegenüber BP2 tiefere Energieniveaus auf.

Es ist abschließend anzumerken, dass die Anbringung längerer Substituenten – wie von Phenylethynyl-Gruppen – ähnliche Trends für alle aufgeführten molekularen Grundgerüste liefert, weil diese von den sterischen Behinderungen nicht betroffen sind [5]. Eine Unabhängigkeit der molekularen Eigenschaften gilt folglich für diese Funktionalisierungsstrategie nur unter Beachtung sterischer intramolekularer Effekte.

3.3.4 Funktionalisierung an der β -Position

Bereits bei der Funktionalisierung an der *meso*-Position und am Bor-Atom hat sich die Anbringung elektronenarmer Substituenten als vorteilhaft für das Design optimierter BODIPY-basierter Donatoren erwiesen. Entsprechend könnte auch die Funktionalisierung der anellierten Phenylringe an der β -Position mit elektronenarmen Gruppen vielversprechend sein. Die Eigenschaften prototypischer Moleküle sind in Abb. 3.16 aufgeführt.

Fluorinierung gemäß BP19 trägt zwar zu einer Absenkung der Energien der Grenzorbitale bei, dies geschieht aber auf Kosten einer Erhöhung der Reorganisationsenergie. Diese steigt aufgrund einer Biegung des molekularen Grundgerüsts gegenüber BP2 um etwa 100 meV. Funktionalisierung mit Cyano-Gruppen (BP20, BP21) führt ebenfalls zu einer starken Absenkung der Energien der Molekülorbitale, ohne dabei die Reorganisationsenergie des Moleküls zu beeinflussen. Für Molekül

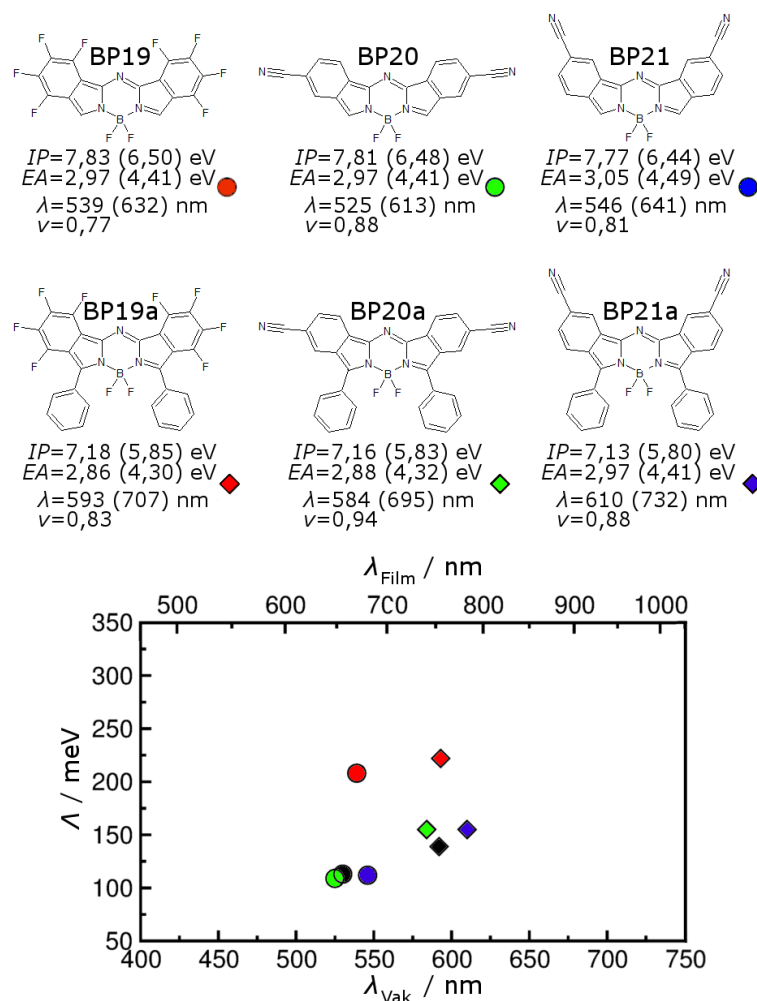


Abb. 3.16. Variation der Funktionalisierung an der β -Position für benz-aza-BODIPYs. Schwarze Symbole repräsentieren BP2 (Kreis) und BP2a (Raute). Es zeigt sich eine Unabhängigkeit der molekularen Eigenschaften bei gleichzeitiger Funktionalisierung an der α -Position [5].

BP21 ergibt sich zugleich eine leichte Rotverschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zu BP2. Für diese drei veränderten molekularen Grundgerüste kann eine Unabhängigkeit der molekularen Eigenschaften gegenüber der sekundären Funktionalisierung mit Phenyl-Ringen an der α -Position festgestellt werden.

Mit der Anbringung von Dicyano-Gruppen (BP22, BP23) geht eine deutliche Änderung der elektronischen Struktur der Moleküle einher. Beide Moleküle weisen einen offenschaligen Singulett-Zustand als Grundzustand auf. Die *OED* der Moleküle sind in Abb. 3.17 dargestellt. Der diradikalische Charakter y_0 ist mit 0,56 (CASSCF(8,8)/6-311G) insbesondere für BP22 recht stark ausgeprägt. Mit einem adiabatischen Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{ST} von 32 meV weist dieses Molekül anstrebswerte Eigenschaften auf, die seine Synthese inklusive experimenteller Charakterisierung motivieren.

Erste diradikalische Moleküle konnten bereits unter Verwendung des BODIPY-Grundgerüsts synthetisiert und experimentell charakterisiert werden [210]. Diese weisen in Lösung nicht nur ein rotverschobenes Absorptionsmaximum bei circa 1100 nm auf, sondern auch eine vergleichsweise gute Stabilität aufgrund der Borodifluorid-Gruppe.

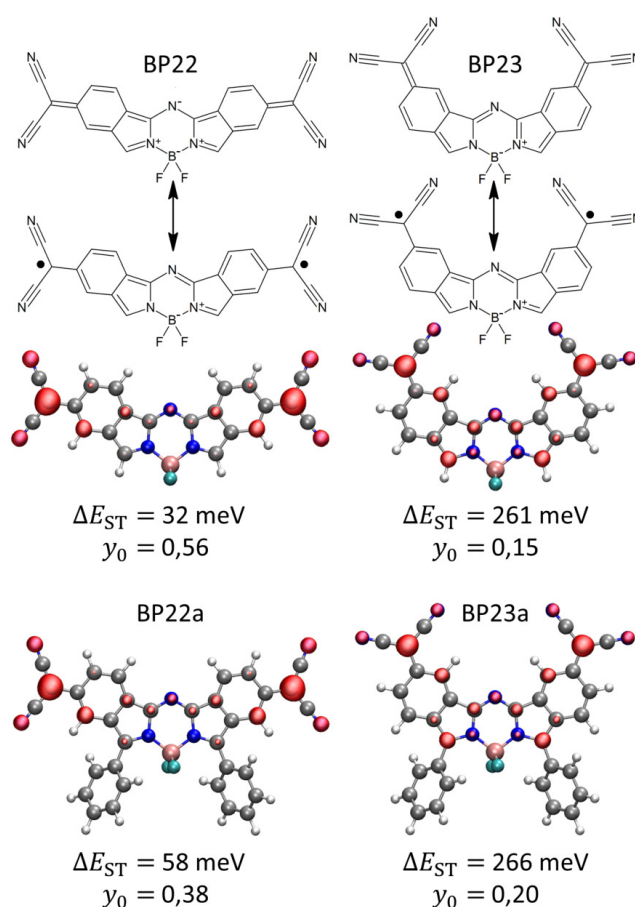


Abb. 3.17. Offenschalige benz-aza-BODIPYs erzeugt durch Funktionalisierung an der β -Position. Innerhalb der dreidimensionalen Molekülstrukturen ist die OED dargestellt.

Auch BP22 zeigt, im Vergleich zu den übrigen in dieser Doktorarbeit charakterisierten BODIPYs, ein rotverschobenes Absorptionsmaximum in Gasphase bei 766 nm ($\nu = 0,79$).¹⁸ Eine weitere Rotverschiebung um 200 meV ($\nu = 0,70$) kann durch Funktionalisierung mit Phenyl-Ringen an der α -Position erfolgen. Damit geht zugleich eine Verschlechterung der offenschaligen Eigenschaften einher. Die Funktionalisierung mit Phenyl-Ringen kann sich entsprechend positiv auf eine mögliche Anwendung der Moleküle in der Organischen Elektronik – auch abseits von organischen Solarzellen – auswirken, weil mit sinkender Offenschaligkeit die Stabilität der Moleküle steigt. Analog erscheint auch BP23 trotz seiner verminderten Offenschaligkeit als attraktiv. Die Position des Absorptionsmaximums in Gasphase weist mit 883 nm eine noch stärkere Rotverschiebung auf. Allerdings zeigen Simulationen zugleich eine verminderte Oszillatorstärke von 0,27.

Es stellt sich die Frage nach der Ursache für die unterschiedlich ausgeprägte Offenschaligkeit von BP22 und BP23. Dies lässt sich anhand der Resonanzstruktur der Moleküle beantworten (siehe Abb. 3.17). Im offenschaligen Zustand gleicht die elektronische Struktur des molekularen Grundgerüsts der elektronischen Struktur des unfunktionalisierten Moleküls BP2 mit einem Clar-Sextett. Im geschlossenschaligen Zustand weisen sowohl BP22 als auch BP23 eine verminderte

¹⁸ Eine Abschätzung des Absorptionsmaximums in Lösung oder Film erscheint für dieses Molekül aufgrund der veränderten elektronischen Struktur nicht als sinnvoll. Auch eine Bestimmung der Energieniveaus in Gasphase entfällt durch die erhöhten Unsicherheiten von M06-2X bei der Beschreibung offenschaliger Moleküle.

Aromatizität ohne Clar-Sextett auf. Während sich für BP23 eine energetisch bevorzugte geschlossenschalige elektronische Struktur konstruieren lässt, ist dies für BP22 nicht möglich.

Abseits der Resonanzstrukturen weisen die Moleküle BP22 und BP23 Unterschiede in ihrer *OED* auf. Diese ist für BP22 weitestgehend auf den Dicyano-Gruppen lokalisiert. Für BP23 weist sie erhöhte Anteile auf der zentralen *aza*-BODIPY-Einheit auf. Damit geht eine Vergrößerung des Überlapps der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen und eine Reduktion des diradikalischen Charakters einher. Eine verstärkte Delokalisation zeigt sich auch für BP22a, das im Vergleich zu BP22 ebenfalls einen verminderten diradikalischen Charakter aufweist.

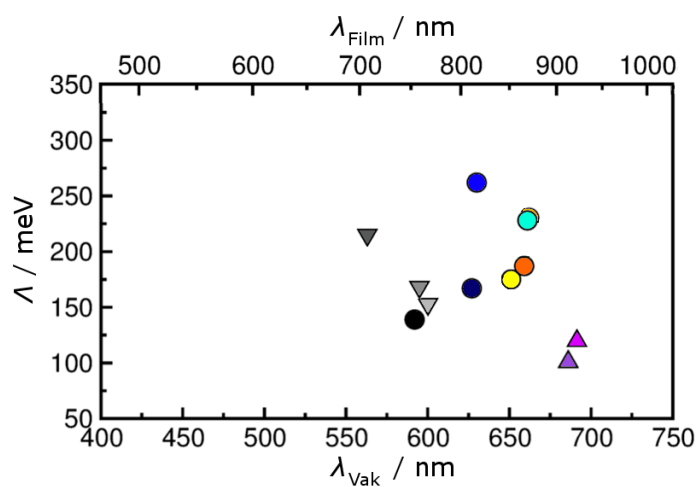
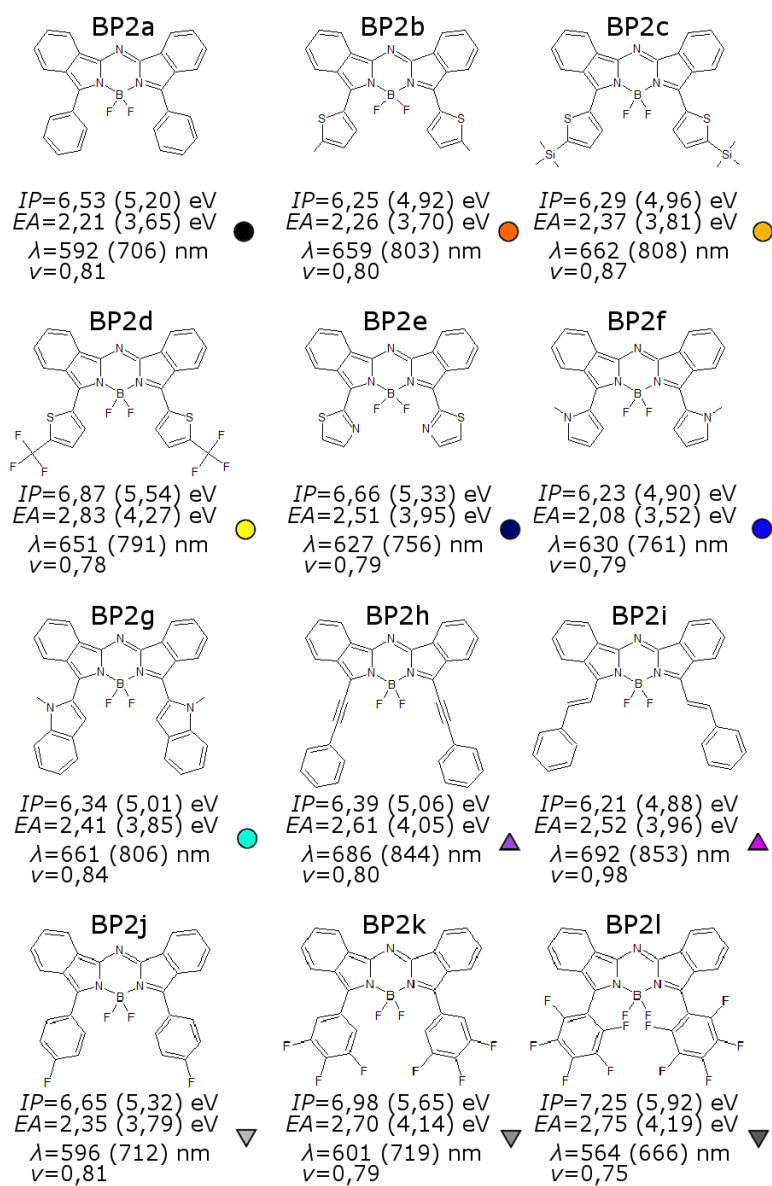
Aufgrund einer vermutlich reduzierten Stabilität der offenschaligen Moleküle kommen sie für eine Anwendung als Donatoren in vakuumprozessierten Solarzellen nicht in Frage. Sie geben aber bereits erste Einblicke in die Optimierung offenschaliger Moleküle. Diese Diskussion wird in Abschnitt 3.4 auf der Grundlage weiterer Molekülklassen vertieft.

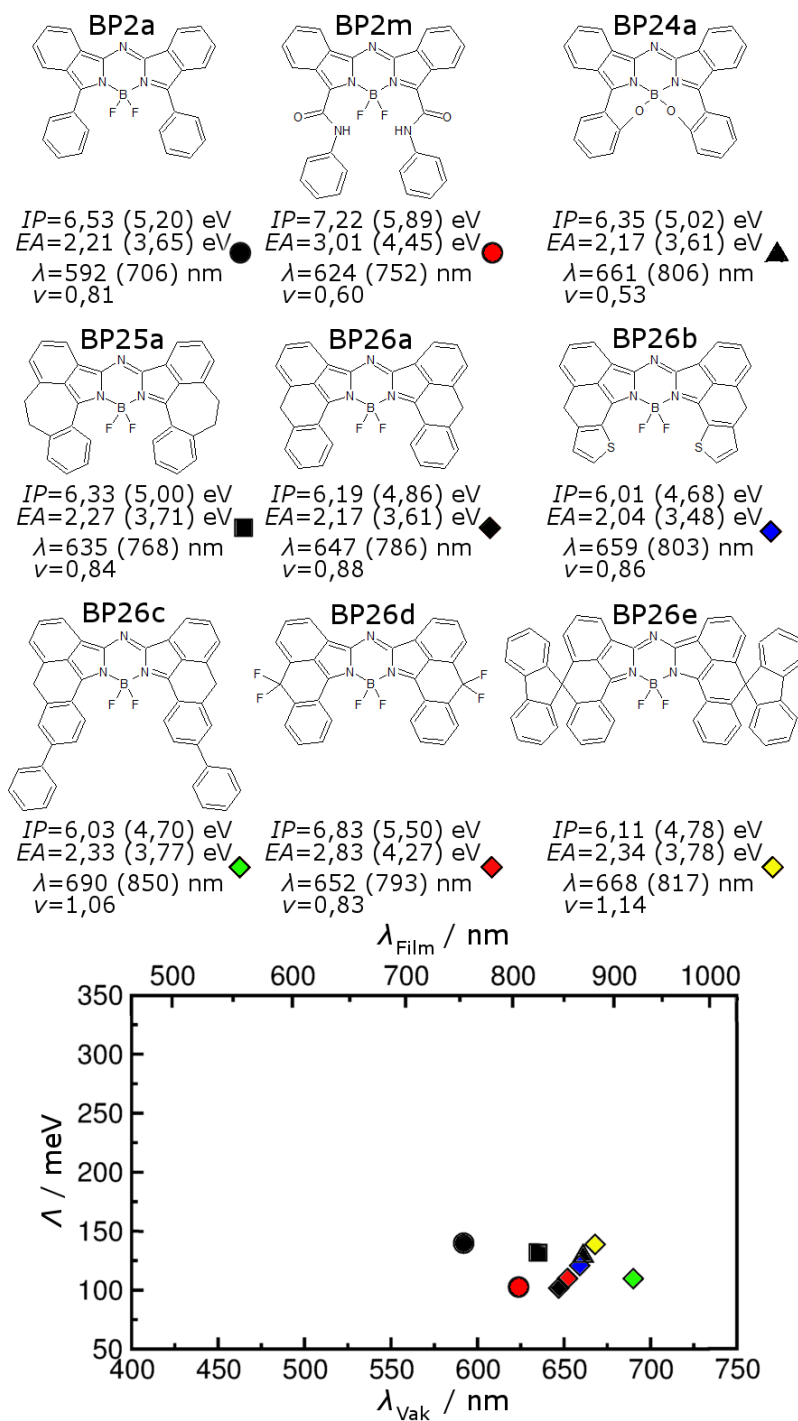
3.3.5 Funktionalisierung an der α -Position

Bereits in den vorangestellten Unterabschnitten wurden primäre Funktionalisierungsstrategien mit sekundärer Funktionalisierung an der α -Position verbunden. Dabei handelt es sich um die am weitesten untersuchte Funktionalisierungsstrategie von BODIPYs [240]. In Abb. 3.18 sind Resultate für ausgewählte Kandidaten aufgezeigt. Bei der Anbringung elektronenreicher peripherer Substituenten kommt es zur Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenlängen auf Kosten einer Absenkung des *IP*. Die Verschiebung von *EA* zu größeren Werten fällt deutlich schwächer aus. Aus diesem Grund lag der Fokus in den vorangegangenen Unterabschnitten zumeist auf einer Anhebung von *IP* und *EA* und der Unabhängigkeit der Funktionalisierungsstrategien. Idealerweise kann so das Absorptionsmaximum zu größeren Wellenlängen unter minimaler Absenkung des *IP* verschoben werden.

Hervorhebenswert ist vor allem Molekül BP2d, weil durch die Kombination aus Thienyl- und Trifluormethyl-Gruppe eine Rotverschiebung bei gleichzeitiger Anhebung von *EA* und *IP* realisiert werden kann. Als Korrektiv kann auch die teilweise Substitution der Wasserstoffatome der Seitengruppen durch Fluor dienen (Moleküle BP2j und BP2k). Bei vollständiger Fluorinierung kommt es jedoch zu sterischen Behinderungen. Dadurch stellen sich die Substituenten nahezu senkrecht zum molekularen Grundgerüst, woraus eine Verschlechterung der Moleküleigenschaften resultiert (BP2l).

Bezüglich einer Reduktion der Reorganisationsenergie sind auch Funktionalisierungen mit Phenylethynyl (BP2h) und Phenylstyryl (BP2i) interessant. Für diese Moleküle sind die Grenzorbitale – zusätzlich zu der üblichen Orbitalstruktur auf dem molekularen Grundgerüst – auf der Ethynyl- bzw. Styryl-Verbindung lokalisiert [5]. Sie erstrecken sich aber nur geringfügig über die angebrachten Phenyl-Ringe. Damit weisen diese Orbitale vergleichsweise kleine Kopplungen an die Molekülschwingungen der Substituenten auf. Die thermische Stabilität von BP2h und BP2i ist jedoch wahrscheinlich zu schlecht, um sie effektiv zu evaporieren und damit in vakuumprozessierten Solarzellen einzusetzen.


Abb. 3.18. Variation der Funktionalisierung an der α -Position für benz-aza-BODIPYs [5].


Abb. 3.19. Planarisierung der Substituenten an der α -Position für benz-aza-BODIPYs [5].

3.3.6 Planarisierung der Substituenten an der α -Position

Eine weitere Möglichkeit zur Verstärkung der Delokalisation der Grenzorbitale und damit zur weiteren Rotverschiebung des Absorptionsmaximums sowie zur Absenkung der Reorganisationsenergie stellt die Planarisierung der Seitengruppen durch chemische Funktionalisierung dar (siehe Abb. 3.19). Analoge zu Molekülen BP2m und BP24a wurden bereits experimentell realisiert und charakterisiert [247, 248]. Insbesondere Molekül BP2m, für das die teilweise Planarisierung auf intramolekularen F...H Wasserstoffbrückenbindungen basiert, weist vorteilhafte Eigenschaften auf. Für beide Moleküle sinkt die Oszillatorstärke jedoch stark.

Alternativ bietet sich die Planarisierung der Substituenten mit Hilfe kurzer Alkylketten an (BP25a, BP26a) [167, 241]. Während für BP25a die Bindung zu flexibel ist, um den Diederwinkel der Phenylringe effektiv zu reduzieren, kann für BP26a eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und eine Reduktion der Reorganisationsenergie beobachtet werden. Eine Variation der Funktionalisierung an der α -Position (BP26b, BP26c) hat erneut kleinere Werte für *IP* zur Folge. Kompensation kann durch Fluorinierung erfolgen (BP26d).

3.3.7 Designregeln für maßgeschneiderte BODIPYs

Insgesamt wurden über 100 unterschiedliche BODIPYs mit Hilfe der Toolbox hinsichtlich ihrer Energieniveaus, Absorptionseigenschaften und Reorganisationsenergien analysiert. Nur ein Bruchteil der Moleküle kann dabei tatsächlich synthetisiert werden. Doch das primäre Ziel des Materialstudiums besteht auch vielmehr in der systematischen Analyse der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, um globale Tendenzen für unterschiedliche Funktionalisierungsstrategien zu identifizieren.

Durch die teils gegensätzliche Abhängigkeit der Zielgrößen von der elektronischen Struktur der Moleküle gibt es keine Funktionalisierungsstrategie, die ausschließlich positive Effekte beim Design optimierter NIR-absorbierender Donatoren hervorruft. Dies ist schematisch in Abb. 3.20 zusammengefasst. Eine Optimierung der Eigenschaften kann damit ausschließlich durch eine zielgerichtete Kombination einzelner Strategien gelingen. Dies erscheint für die Klasse der BODIPYs aufgrund der nachgewiesenen, weitreichend gewährleisteten Unabhängigkeit der molekularen Eigenschaften als vergleichsweise einfach. Somit eignet sich diese Materialklasse für die Konstruktion maßgeschneiderter NIR-absorbierender Donatoren.

Es lässt sich über die einzelnen Strategien hinweg feststellen, dass die Delokalisation der Grenzorbitale zu einer Rotverschiebung des Absorptionsmaximums und einer Reduktion der Reorganisationsenergie führt. Für BODIPYs wird dies zumeist auf Kosten einer Reduktion des *IP* erzielt, während *EA* nur geringfügig ansteigt. Dies führt zu einer Reduktion der Leerlaufspannung U_{OC} , obwohl die Elektronenaffinität des Akzeptormaterials gegebenenfalls noch einen Spielraum bei der Erhöhung der Elektronenaffinität des Donators bietet. Insbesondere das molekulare Grundgerüst BP5, das sich durch Benzanellierung an der β -Position ergibt, weist eine optimale Delokalisation des HOMOs aber auch ein relativ kleines *IP* auf.

Komplementär zur Delokalisation bietet sich eine Steuerung der Moleküleigenschaften über Push-Pull-Strategien, das heißt über die gezielte Anbringung elektronenarmer und -reicher Substituenten, an. Ob an der *meso*-Position oder am Bor-Atom durch Funktionalisierung mit einer Cyano-Gruppe (BP12a, BP15a) oder teilweise Fluorinierung (BP2k), durch Anbringung elektronenarmer funktioneller Gruppen können *EA* und *IP* angehoben werden. Dies dient der weiteren Optimierung der Exzi-

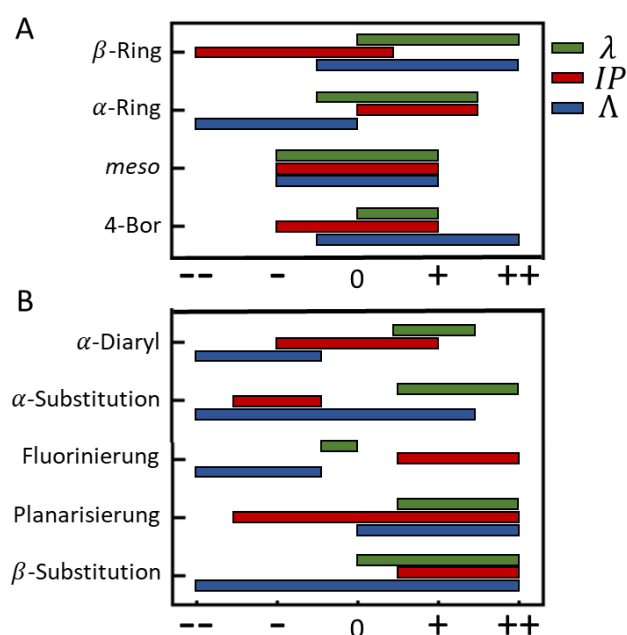


Abb. 3.20. Globale Trends unterschiedlicher Funktionalisierungsstrategien für BODIPYs. Einbezogene Charakteristika sind die Absorptionswellenlänge λ , das Ionisationspotential IP sowie die Reorganisationsenergie für Lochtransport $\Lambda = \Lambda_+$. (A) Trends für primäre Funktionalisierungen im Vergleich zu Struktur BP2. (B) Trends für sekundäre Funktionalisierungen im Vergleich zu Struktur BP2a. Für λ entspricht eine Bewertung von ++ (--) einer Vergrößerung (Verringerung) um mehr als 20 %. Für IP entspricht eine Bewertung von ++ (--) einer Vergrößerung (Verringerung) um mehr als 10 %. Λ kann einfacher verschlechtert als verbessert werden. Darum entspricht ++ einer Verringerung um mehr als 30 % und -- einer Vergrößerung um mehr als 50 % [5].

tonendissoziation (vgl. Abschnitt 1.5) und der Rotverschiebung bei geringerer Verminderung von U_{OC} .

Bei der Funktionalisierung sind intramolekulare sterische Wechselwirkungen zu beachten. Dies gilt insbesondere für Wirksamkeit der Anbringung elektronenarmer Substituenten an der α -Position, bei der die Orbitaldelokalisation stark vom Diederwinkel zwischen molekularem Grundgerüst und angebrachten Substituenten abhängt (vgl. BP2k und BP2l). Mit flacherer Anordnung der Substituenten wird die Delokalisation erhöht, was durch die Substituenten am Bor-Atom und durch Planarisierung der Substituenten gesteuert werden kann.

Die in diesem Abschnitt für BODIPYs abgeleiteten Designregeln gelten auch für andere Donatormaterialien – allerdings in anderer Ausprägung. Diese Verallgemeinerung der Designstrategien soll Ausgangspunkt für die Weiterentwicklung offenschaliger Materialien im folgenden Abschnitt sein.

3.4 Offenschalige Materialien für Anwendungen in der Organischen Elektronik

Bisher erfolgte eine Beeinflussung des offenschaligen Charakters organischer Materialien weitestgehend durch die Entwicklung und Untersuchung unterschiedlicher Molekülklassen [42, 168, 209, 214]. Dies erschwert die Entwicklung eines systematischen Verständnisses der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Eine Beeinflussung des diradikalischen Charakters y_0 oder tetraradikalischen Charakters y_1 und des Singulett-Triplett-Abstands ΔE_{ST} durch gezielte chemische Funktionalisierung könnte die Entwicklung neuer offenschaliger Materialien – wie beispielsweise von Yoneda *et al.* oder Ito *et al.*

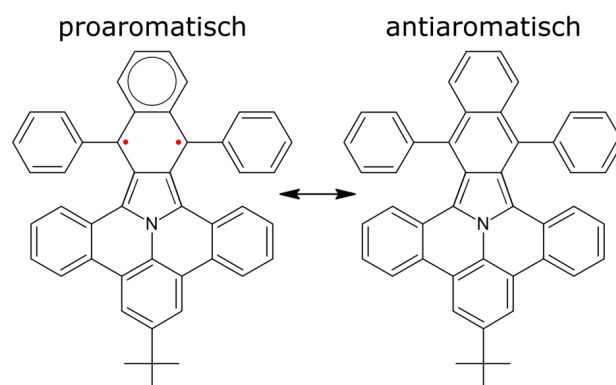


Abb. 3.21. Resonanzstruktur von BI2-1.

aufgezeigt – vereinfachen und eine Feinabstimmung der Materialeigenschaften erlauben [42, 234]. Zum Beispiel führt ein diradikalischer Charakter y_0 um 0,5 zu maximalen Werten für die sekundäre Hyperpolarisierbarkeit im Sinne einer Verbesserung nicht-linearer optischer Eigenschaften [215, 223, 235]. Zu ähnlichen Resultaten kamen Minami *et al.* für Singulett-Spaltung in Oligorylenen [249]. Hierbei ist zugleich ein niedriger tettraradikalischer Charakter y_1 wünschenswert [73].

Im Folgenden wird die in Unterabschnitt 3.2.4 präsentierte Methodik auf unterschiedliche Materialklassen angewandt. Ziel ist die Extraktion übergeordneter Designstrategien für offenschalige Materialien, um Vorschläge für die Synthese neuer Materialien zu formulieren. Unterabschnitt 3.4.1 widmet sich polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Benzoisindol-Grundgerüst. Es folgt eine Betrachtung der Bisphenalenylen in Unterabschnitt 3.4.2. Die Klasse der Diindeno-fusionierten Bischrysene wird in Unterabschnitt 3.4.3 studiert. Der Abschnitt schließt mit einer Zusammenfassung der sich aus den Materialanalysen ergebenden Designregeln für offenschalige Moleküle in Unterabschnitt 3.4.4.

3.4.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzoisindol-Grundgerüst: Bedeutung von Delokalisation und Sterik

Das radikalische Phenalenyl ist ein vergleichsweise häufig verwendeter Baustein für das Design offenschaliger Moleküle, wie auch in der Materialübersicht in Abb. A4 ersichtlich wird. Bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Benzoisindol-Grundgerüst (BIs) wird ein Stickstoff-Atom in das Phenalenyl substituiert, woraus eine gerade Anzahl an Elektronen im Molekül resultiert. Damit geht eine Änderung in der Resonanzstruktur einher: Die ungepaarten Elektronen befinden sich bei der diradikalischen Struktur nicht, wie bei Bisphenalenylen (vgl. Abb. 3.7), in der Phenalenylstruktur, sondern in der Benzoisindol-Gruppe (vgl. Abb. 3.21) [13].

Dies wirkt sich auf die Eigenschaften der Moleküle aus. Für das prototypische Molekül BI2-1 existieren drei stabile Konformere (siehe Abb. 3.22). Das Konformer mit gegenüber der Kopfstruktur verdrehter Benzoisindol-Gruppe stellt den energetischen Grundzustand des neutralen Moleküls dar. Die um 35 meV energetisch höher liegende Sattelgeometrie verhält sich elektronisch ähnlich. Beide Konformere können bei einem Wert von $y_0 = 0,08$ als geschlossenschalig angesehen werden und weisen einen großen Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{ST} von 1,21 eV auf. Diese Eigenschaften sind auf die Resonanzstruktur zurückzuführen. Die Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen weisen durch die räumliche Nähe einen hohen Überlapp auf. In Übereinstimmung mit diesen theoretischen

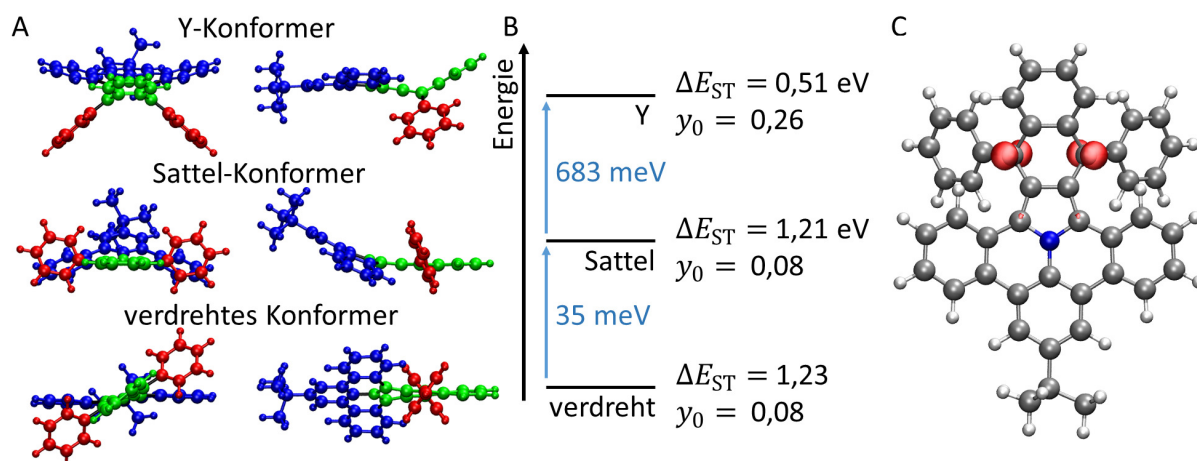


Abb. 3.22. Eigenschaften des Moleküls BI2-1. (A) Konformere des Moleküls. Zur besseren Unterscheidung der dreidimensionalen Strukturen wurden die Kopfstruktur (blau), die Benzoisindol-Gruppe (grün) und die Seitengruppen (rot) unterschiedlich eingefärbt. (B) Charakteristika der Konformere. (C) OED (rot) des Moleküls im Y-Konformer. In Anlehnung an [13].

Erkenntnissen wurde auch experimentell für dieses Molekül keine Offenschaligkeit festgestellt [13]. Dennoch existiert ein um 709 meV gegenüber dem verdrehten Konformer energetisch ungünstigeres Konformer mit ausgeprägtem offenschaligen Charakter. In dieser Y-Geometrie kommt es zu einer proaromatischen Konfiguration des abschließenden Benzenrings und einer Verringerung des Überlapps zwischen den Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen. Daraus resultiert ein diradikalischer Charakter von $y_0 = 0,27$. Der offenschalige Charakter des Konformers hat eine Reduktion des Singulett-Triplett-Abstands ΔE_{ST} auf 511 meV zur Folge.

Basierend auf den Erkenntnissen für BI2-1 erscheinen zwei Designstrategien für die Verbesserung der Eigenschaften als zielführend: (1) Reduktion des Überlapps der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen und (2) chemische Funktionalisierung der Benzoisindol-Gruppe mit ausgedehnten chemischen Gruppen, um die Y-Geometrie sterisch zu stabilisieren.¹⁹

Benzanellierung

Die Vergrößerung der proaromatischen Benzoisindol-Gruppe durch Benzanellierung kann über eine Delokalisation der ungepaarten Elektronen über voneinander getrennte Raumbereiche zu einer Reduktion des Überlapps ihrer Wellenfunktionen beitragen. Dabei soll ausgenutzt werden, dass sich die Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen bevorzugt entlang der zigzag-Kanten von Kohlenwasserstoffverbindungen erstrecken [250]. Allerdings ist auch ein gegensätzliches Verhalten mit verstärktem Überlapp denkbar, wie in Unterabschnitt 3.3.4 für *aza*-BODIPYs beobachtet wurde. Bei dieser Veränderung der Molekülgestalt bleibt die Anzahl an Clar-Sextetten unverändert. Um den Einfluss dieser Designstrategie gesondert von der dreidimensionalen Struktur der BIs zu betrachten, sind in Abb. 3.23 planare Moleküle ohne Seitengruppen gegenübergestellt.

Sowohl für BI2-0 als auch für BI3-0 beträgt $y_0 = 0$. Beide Moleküle liegen somit in der quinoiden, geschlossenschaligen Form vor. Erst für das längere BI4-0 führt der Energiegewinn durch die Proaro-

¹⁹ Funktionalisierung an der Kopfeinheit erscheint nicht als sinnvoll. Die Tertbutyl-Gruppe dient zur Verbesserung der Löslichkeit und ist wesentlich für die Synthese der Moleküle. Sie beeinflusst die elektronische Struktur des Moleküls nur geringfügig.

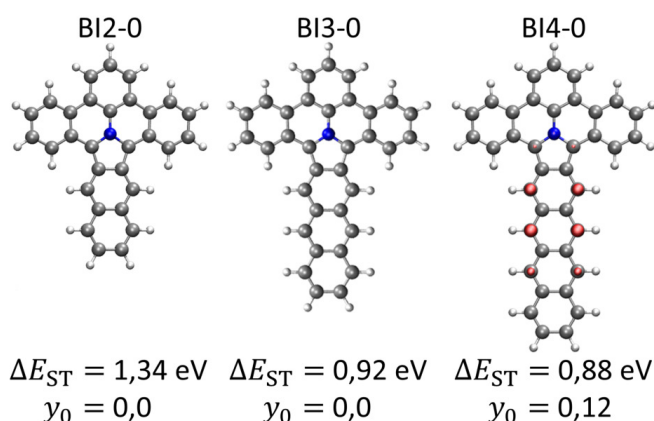


Abb. 3.23. Benzanellierung von BIs. Für BI4-0 ist die OED (rot) abgebildet.

matizität zu einem schwachen diradikalischen Charakter von $y_0 = 0,12$. Die ungepaarten Elektronen liegen delokalisiert über die Benzoisindol-Gruppe vor, wie die *OED* von BI4-0 in Abb. 3.23 zeigt. Allerdings erscheint die Delokalisation eher unvorteilhaft. So liegt die *OED* für das Y-Konformer von BI2-1 lokalisiert vor und weist einen stärkeren diradikalischen Charakter auf. Eine Analyse der Bindungslängen zeigt vielmehr, dass es durch die Benzanellierung leichter fällt, ein proaromatisches Clar-Sextett auszubilden woraus eine Erhöhung von y_0 für BI4-0 gegenüber BI3-0 und BI2-0 resultiert. Mit der Benzanellierung geht allerdings auch eine Verschlechterung der Löslichkeit der Moleküle einher, weswegen diese Funktionalisierungsstrategie nur bedingt anwendbar erscheint. Als Kompromiss erfolgt im Folgenden eine Analyse von Molekülen basierend auf dem Grundgerüst BI3-0.

Funktionalisierung an der Benzoisindol-Gruppe

In Abb. 3.24 sind exemplarische Kandidaten für unterschiedliche funktionelle Gruppen an der Benzoisindol-Gruppe dargestellt. Hierbei können deutliche Unterschiede für die einzelnen Moleküle festgestellt werden. Molekül BI3-1 weist bessere Eigenschaften als das kürzere BI2-1 auf: Sowohl der Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{ST} ist um 120 meV verkleinert als auch der diradikalische Charakter y_0 um 0,16 vergrößert. Diese Eigenschaften gelten weiterhin für das energetisch ungünstigere Y-Konformer. Der Grundzustand des Moleküls ist weiterhin geschlossenschalig. BI3-2 mit elektronenreicheren Benzothienyl-Substituenten weist zwar einen verminderten diradikalischen Charakter y_0 auf, allerdings ist die Y-Geometrie energetisch mit 122 meV vergleichsweise nah an der verdrehten Grundzustandsgeometrie des Moleküls. Funktionalisierung mit *aza*-Fluoren (BI3-3) zeigt einen gegensätzlichen Trend. Interessant erscheint insbesondere BI3-4 mit einer Funktionalisierung mit Triisopropylsilylstyryl. So stellt die Y-Geometrie den Grundzustand des Moleküls dar. Dies geschieht auf Kosten einer Verringerung von y_0 . Für die Funktionalisierung mit der strukturell ähnlichen TIPS-Gruppe konnte kein stabiles Konformer in der Y-Geometrie gefunden werden.

Ein experimenteller Nachweis dieser Eigenschaften konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Moleküle nicht erfolgen. Dennoch gibt die Materialklasse Einblicke in die Funktionsweise offenschaliger Materialien – insbesondere bezüglich der Bedeutung von Delokalisation und dreidimensionaler Struktur.

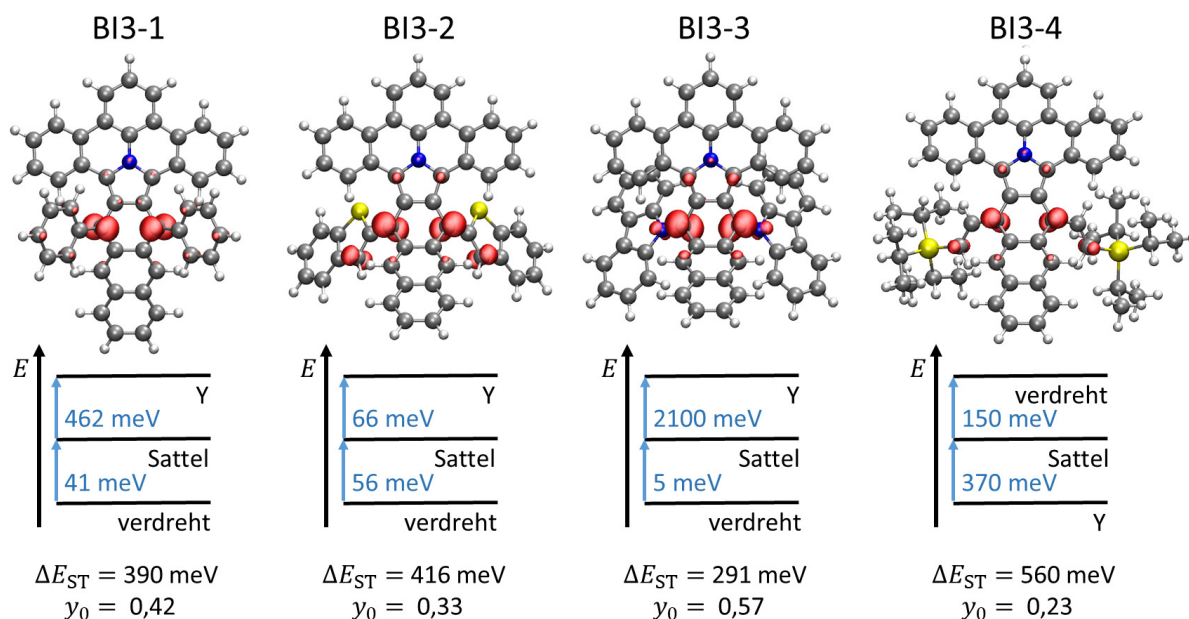


Abb. 3.24. Variation der Seitengruppen an der Benzoisindol-Gruppe. OED (rot), y_0 und ΔE_{ST} sind jeweils für die Y-Geometrie der Moleküle angegeben. BI3-2 weist Benzothieryl als Seitengruppen auf, BI3-3 aza-Fluoren und BI3-4 Triisopropylsilylstyryl.

3.4.2 Bisphenalenyle: Push-Pull-Design und potentielle Rekordmaterialien

Mit den BIs wurde eine Materialklasse behandelt, die aufgrund ihrer Resonanzstruktur mit einem vergleichsweise hohen Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen ein begrenztes Potential bei der Herstellung eines offenschaligen Zustands aufweist. Für die Bisphenalenyle IDPL-7 ($y_0 = 0,27$, $\Delta E_{ST} = 140$ meV) und NDPL ($y_0 = 0,47$, $\Delta E_{ST} = 60$ meV) (vgl. Abb. A4) wurden hingegen bereits in Unterabschnitt 3.2.4 geeignetere Eigenschaften bestimmt. Entsprechend ist es in diesem Unterabschnitt das Ziel, IDPL-7 durch chemische Funktionalisierung weiter zu verbessern.

Betrachtet man zuerst die Eigenschaften des unfunktionalisierten Moleküls IDPL-1 in Abb. 3.25, so zeigt sich, dass die ungepaarten Elektronen entsprechend der Resonanzstruktur des Moleküls (Abb. 3.7) jeweils auf den Phenalenyl-Einheiten lokalisiert sind. Eine Verbesserung der offenschaligen Eigenschaften gelingt deswegen beispielsweise durch die Einbringung weiterer Benzenringe zwischen den Einheiten, weil hierdurch der Überlapp der Wellenfunktionen verringert wird [211]. Entgegen der Benzanellierung bei polyzyklischen Kohlenwasserstoffen mit Benzoisindol-Grundgerüst dient dies für diese Molekülklasse nicht der Delokalisation der Wellenfunktionen, sondern der elektronischen Entkopplung der Phenalenyl-Einheiten. Aufgrund der Ähnlichkeit der elektronischen Struktur der Moleküle ist davon auszugehen, dass die im Folgenden diskutierten Designregeln analog auf Moleküle mit längerer Verbindungsstruktur zwischen den Phenalenyl-Einheiten, wie NDPL mit verbindender Naphthalen-Gruppe, anwendbar sind.

Zur Verbesserung der Eigenschaften der Moleküle bieten sich Funktionalisierungen am verbindenden Benzenring und an den Phenalenyl-Einheiten mit elektronenarmen oder elektronenreichen Substituenten an. In Abb. 3.25 sind exemplarische Vertreter mit unterschiedlicher Funktionalisierung dargestellt. Dabei konnte neben IDPL-7 auch IDPL-2 experimentell realisiert werden [213, 251]. Vergleicht man y_0 und ΔE_{ST} für das unfunktionalisierte Molekül IDPL-1 mit IDPL-2 und IDPL-3, so zeigt

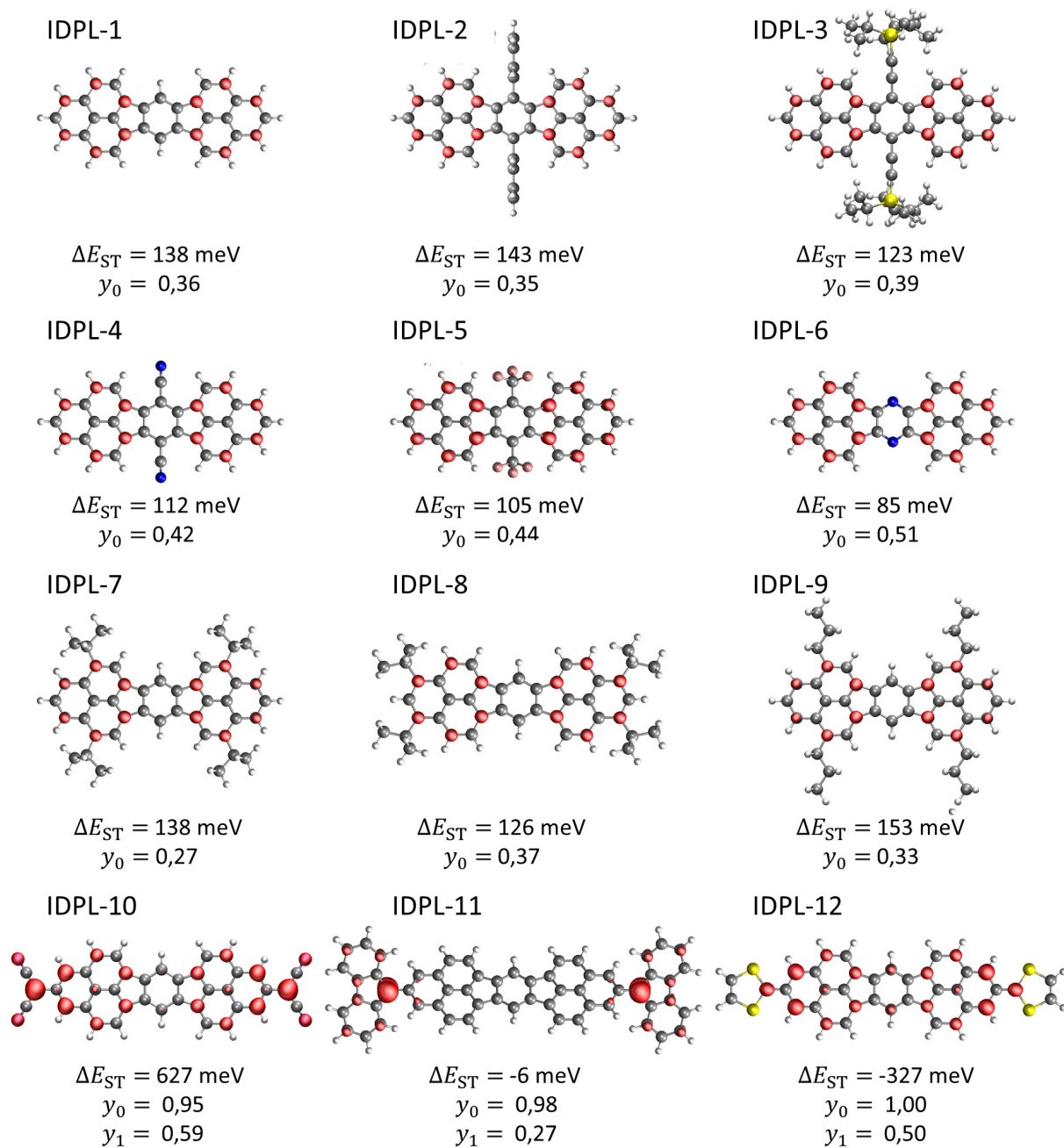


Abb. 3.25. OED der offenschaligen Singulett-Zustände von Bisphenalenylen. Es erfolgt eine Variation der Funktionalisierung am verbindenden Benzenring sowie an den Phenalenyl-Einheiten.

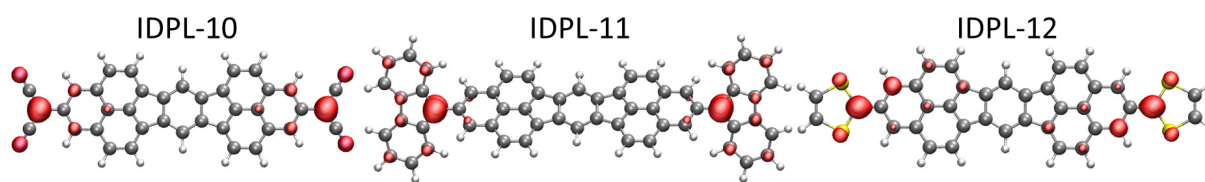


Abb. 3.26. OED der Triplett-Zustände tetraradikalischer Bisphenalenyle.

sich, dass die Funktionalisierung des verbindenden Benzenrings mit elektronenreichen Seitengruppen nur einen geringfügigen Einfluss hat. Im Gegensatz dazu können y_0 und ΔE_{ST} graduell durch die Funktionalisierung mit elektronenarmen Gruppen (IDPL-4, IDPL-5, IDPL-6) verbessert werden, weil hierdurch der Überlapp der Wellenfunktionen der weitestgehend auf den Phenalenyl-Einheiten lokalisierten ungepaarten Elektronen verringert wird.

Die Anbringung von Tertbutyl-Gruppen an den Phenalenyl-Einheiten bei IDPL-7 dient erneut zur Verbesserung der Löslichkeit [251]. Quantenchemische Rechnungen zeigen im Vergleich zu IDPL-1, dass diese Funktionalisierung eine Verringerung von y_0 auf 0,27 zur Folge hat. Eine Anbringung an alternativen Positionen (IDPL-8) oder von Alkylketten kann zu ähnlichen Verbesserungen in der Löslichkeit bei besseren offenschaligen Eigenschaften führen.

Funktionalisierung der Phenalenyl-Einheiten kann auch für die Entwicklung von Molekülen mit höheren Spinzuständen genutzt werden. Die bisherige Diskussion zielte auf die Optimierung der Moleküle als Diradikaloide. Allerdings kann durch chemische Funktionalisierung auch die Anzahl der ungepaarten Elektronen erhöht werden, was zur Bildung von Tetraradikaloiden führt. Derartige Materialien können unter anderem dazu dienen, intramolekulare Spin-Wechselwirkungen und molekularen Magnetismus zu untersuchen [252]. Basierend auf diesen Erkenntnissen können dann, bei gegebener Stabilität der Materialien, Anwendungen definiert werden.

Für das Design tetraradikalischer Moleküle können chemische Gruppen an Diradikaloiden angebracht werden, die selbst über eine ungerade Anzahl an Elektronen verfügen. Entscheidend für die Ausbildung eines tetraradikalischen Charakters ist zum einen, dass die Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen auf den Phenalenyl-Einheiten einen geringen Überlapp aufweisen, was für IDPL-1 hinreichend gewährleistet ist. Zusätzlich müssen die Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen auf den Phenalenyl-Einheiten auch einen geringen Überlapp mit denen der angebrachten funktionellen Gruppen haben.

Eine Diskussion dieses Verhaltens erfolgt für die drei Moleküle IDPL-10 (Dicyano-Gruppen), IDPL-11 (Fluoren-Gruppen) und IDPL-12 (Dithiol-Gruppen). Grundsätzlich führt die Funktionalisierung für alle Moleküle zu einer Veränderung der Resonanzstruktur der Moleküle, die exemplarisch für IDPL-11 in Abb. 3.27 gezeigt ist. Es lässt sich keine geschlossenschalige elektronische Struktur konstruieren, weswegen alle Moleküle nahezu idealen Diradikalen entsprechen. Zusätzlich zu den in Abb. 3.7 aufgeführten Resonanzstrukturen konkurrieren zwei elektronische Konfigurationen: (1) eine geschlossenschalige Konfiguration der Substituenten mit verbindender C=C Doppelbindung und (2) eine offenschalige Konfiguration der Substituenten mit verbindender C-C Einfachbindung. Dadurch weisen die Moleküle zusätzlich zu ihrem diradikalischen Charakter y_0 einen vergleichsweise hohen tetraradikalischen Charakter y_1 zwischen 0,27 für IDPL-11 und 0,59 für IDPL-10 auf.²⁰ Damit liegen sie über bisher publizierten Werten: Für ein energetisch höher liegendes Rotamer eines TCPTP-Derivativs wurde von Nobusue *et al.* ein Wert von $y_1 = 0,17$ theoretisch vorhergesagt [253].

²⁰ Die Berechnung des diradikalischen und tetraradikalischen Charakters der Moleküle erfolgt aufgrund der erhöhten Anzahl ungepaarter Elektronen mit Hilfe von CASSCF(6,6).

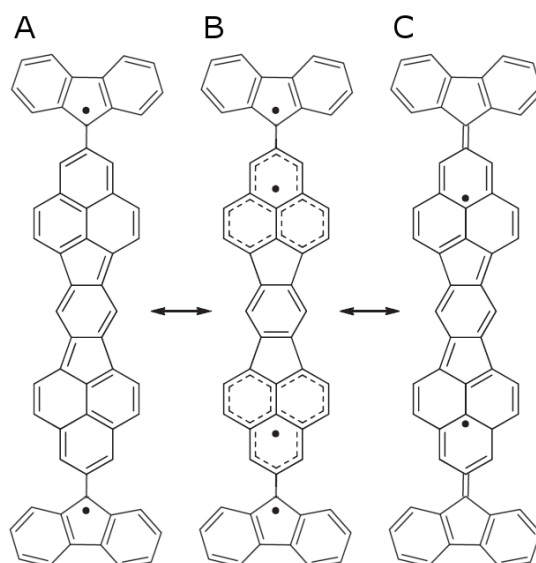


Abb. 3.27. Resonanzstruktur von IDPL-11. (A) Diradikalische Struktur mit geschlossenschaligem IDPL-Grundgerüst. (B) Tetraradikalische Struktur mit diradikalischem IDPL-Grundgerüst. (C) Diradikalische Struktur mit geschlossenschaligen Seitengruppen und diradikalischem IDPL-Grundgerüst.

Innerhalb ihrer elektronischen Struktur weisen die Moleküle Unterschiede auf, die sich auch in verschiedenen Werten für den Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{ST} zeigen. Für IDPL-10 ist der offenschalige Singulett-Zustand um 627 meV energetisch günstiger als der Triplett-Zustand. IDPL-11 weist einen nahezu verschwindenden Singulett-Triplett-Abstand auf. Ähnliche Resultate wurden von Zeng *et al.* für mit Fluoren funktionalisierte Tetrabenzo-Chichibabin-Kohlenwasserstoffe gefunden [229]. IDPL-12 zeigt hingegen einen um 327 meV tiefer liegenden Triplett-Zustand.

Am einfachsten lassen sich die Eigenschaften von IDPL-11 erklären. Für dieses Molekül liegen die funktionellen Gruppen verdreht gegenüber dem Bisphenalenyl-Grundgerüst mit einer verbindenden C-C-Bindungslänge von 1,46 Å vor. Dadurch wird der Überlapp der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen effektiv vermindert. Während der diradikalische Charakter auf die ungepaarten Elektronen auf den Fluoren-Gruppen zurückgeht, erzeugen die ungepaarten Elektronen des Bisphenalenyl-Grundgerüsts den tetraradikalischen Charakter. Aus diesem Grund sind der diradikalische Charakter y_0 von IDPL-1 und der tetraradikalische Charakter y_1 von IDPL-11 ähnlich. Folglich können die bisher diskutierten Strategien zur Verbesserung des diradikalischen Charakters nun dazu dienen, den tetraradikalischen Charakter des Moleküls weiter zu erhöhen. Vergleicht man für IDPL-11 die *OED* des Singulett-Zustands (Abb. 3.25) mit der *OED* des Triplett-Zustands (Abb. 3.26), so streben diese ähnliche elektronische Konfigurationen an, was zu einem verschwindenden Wert für ΔE_{ST} führt.

IDPL-12 repräsentiert das umgekehrte Szenario mit einer kürzeren Bindung zwischen dem molekularen Grundgerüst und den Substituenten von 1,39 Å. Dabei kommt es zur Delokalisation der *OED* des offenschaligen Singulett-Zustands (Abb. 3.25) über das gesamte Molekül inklusive des verbindenden Benzen-Rings. Eine Symmetriebrechung hat zur Folge, dass die *OED* des Triplett-Zustands stärker lokalisiert vorliegt (Abb. 3.26), woraus ein Energie-Gewinn gegenüber dem Singulett-Zustand resultiert.

Eine Mischung aus beiden Szenarien weist IDPL-10 auf, für welches die Bindungslänge 1,43 Å beträgt. Die *OED* des Singulett-Zustands ist dabei ebenfalls über weite Teile des molekularen Grundgerüsts

und die Substituenten delokalisiert. Im Gegensatz dazu ist diese lokalisiert für den Triplett-Zustand des Moleküls, was für dieses Molekül aber zu einer Vergrößerung von ΔE_{ST} auf 627 meV führt.

Da sich tetraradikalische Materialien dazu eignen, Wechselwirkungen zwischen multiplen Spins sowie Effekte des molekularen Magnetismus zu untersuchen, ist eine Synthese der hier präsentierten Moleküle aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften anzustreben.

Für die Materialklasse der Bisphenalenyle bleibt festzuhalten, dass insbesondere Push-Pull-Strategien vielversprechend erscheinen, um die offenschaligen Eigenschaften weiter zu optimieren. Durch die Anbringung radikalischer funktioneller Gruppen können zudem höhere offenschalige Zustände hergestellt werden. Für die Ausprägung dieser Zustände ist erneut der Überlapp der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen ausschlaggebend. Diese Betrachtung wird im Folgenden für die Materialklasse der Diindeno-fusionierten Bischrysen weitergeführt, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen offenschaliger Materialien weiter zu konkretisieren.

3.4.3 Diindeno-fusionierte Bischrysen: Sterik und elektronische Entkopplung

Diindeno-fusionierte Bischrysen (DFBs) stellen eine weitere alternative Form offenschaliger Materialien dar. Entsprechend der Resonanzstruktur der Moleküle (siehe Abb. 3.28) sind die ungepaarten Elektronen in den Indeno-Einheiten lokalisiert. Dies ist in Übereinstimmung mit den *OED* der Moleküle in Abb. 3.29. Alle drei Moleküle weisen einen ausgeprägten diradikalischen Charakter auf. Es zeigt sich, dass mit einer Reduktion der Delokalisation der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen über die verbindende Bischrysen-Struktur eine Vergrößerung von y_0 einhergeht.

Auf den ersten Blick erscheint der Trend verwunderlich, weil mit zunehmender Planarisierung des Moleküls vom stark gekrümmten DFB-1 zum fast flachen DFB-3 eine verstärkte Delokalisation zu erwarten wäre. Eine Begründung liefert ein Blick auf die Resonanzstruktur der Moleküle in Abb. 3.28. DFB-1 weist im geschlossenschaligen Zustand formal eine Anzahl von fünf Clar-Sextetten auf. Die Ausbildung dieser elektronischen Struktur würde aber einen Symmetriebruch gegenüber der Symmetrie der chemischen Struktur bedeuten, weswegen sich ein Zustand geringerer Aromatizität ausbildet. Im Vergleich hierzu verfügt der offenschalige Zustand zwar mit sechs Clar-Sextetten nur über ein Clar-Sextett mehr, allerdings ist die Symmetrie der elektronischen Struktur in Übereinstimmung mit der Symmetrie der chemischen Struktur.

DFB-2 weist einen höheren diradikalischen Charakter auf, weil die flachere Anordnung des Moleküls eine höhere Aromatizität der Clar-Sextette erlaubt. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Analyse der Bindungslängen der relaxierten Moleküle. Für DFB-3 ist der Unterschied zwischen der Aromatizität zwischen geschlossenschaligem und offenschaligem Zustand noch größer, was zu einem leichten weiteren Anstieg des diradikalischen Charakters führt. Die starke Ausprägung der Clar-Sextette für Moleküle DFB-2 und DFB-3 bewirkt zudem die stärkere Lokalisation der *OED* auf den Indeno-Einheiten.

Von der hier betrachteten Serie an Molekülen wurde DFB-1 von Ma *et al.* synthetisiert und charakterisiert [11]. Das Molekül zeigt in der Kristallstruktur eine ähnliche Verbiegung, wie von der Simulation in Gasphase beschrieben. Diese resultiert aus intramolekularen sterischen Blockaden. Experimentell konnte außerdem eine vergleichsweise lange Stabilität des Materials mit einer Halbwertszeit von 39 Tagen festgestellt werden. Auch wenn sich die gebogene Struktur eher nachteilig auf die offenschaligen Eigenschaften auswirkt, bleibt offen, ob diese zu der guten Stabilität des Materials beiträgt. Studien von George *et al.* zu Corannulen zeigen, dass die non-planare Gestalt zu einer

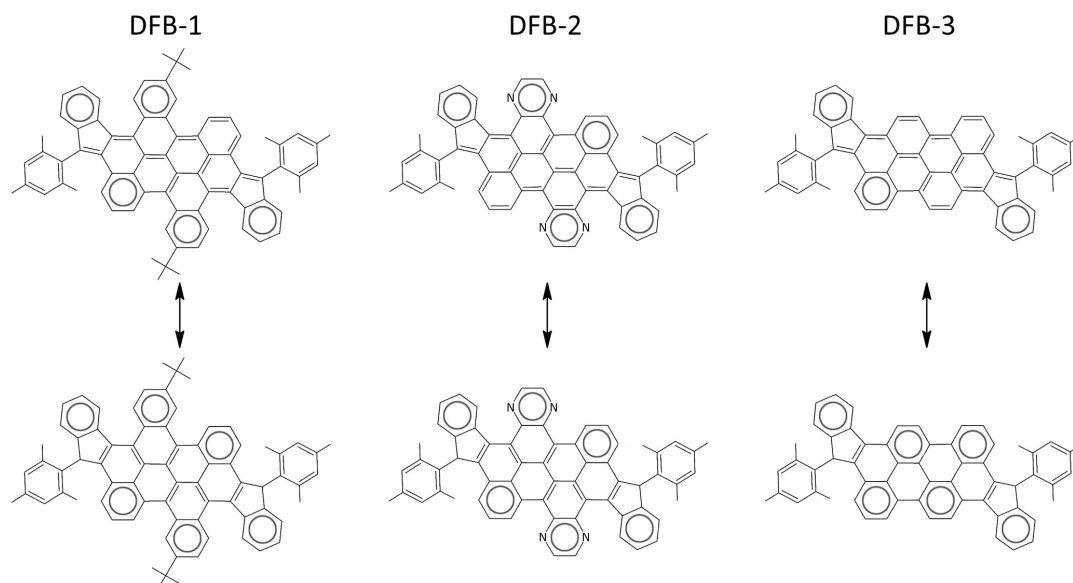


Abb. 3.28. Resonanzstrukturen unterschiedlicher Diindeno-fusionierter Bischrysene.

geringeren Reaktivität führen kann [254]. Zudem ist bekannt, dass eine gesteigerte Delokalisation der ungepaarten Elektronen die Stabilität der Moleküle erhöht [209, 213].

Analog zu den Bisphenalenen lässt sich auch für die Diindeno-fusionierten Bischrysene die Anzahl an ungepaarten Elektronen durch chemische Funktionalisierung erhöhen. Im Folgenden soll dies durch Anbringung von Quinodimethan-Einheiten (QDM) erfolgen. Hierfür wurden die in Abb. 3.30 dargestellten Materialien entworfen sowie experimentell realisiert und charakterisiert [15]. DFB-1a mit *meta*-QDM-Gruppen zeigt in der Tat einen tetraradikalischen Charakter von $y_1 = 0,24$. Dies ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von Shimizu *et al.*, welche für Indeno[2,1-*b*]-Fluoren einen offenschaligen Charakter festgestellt haben [255]. Allerdings sinkt der diradikalische Charakter auf $y_0 = 0,26$. Die Moleküle sind wie zwei verbundene Diradikaloide zu betrachten. Durch den hohen Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen zwischen der QDM- und der Indeno-Einheit ist zum einen y_0 vermindert und zum anderen y_1 etwa gleich groß wie y_0 . Auch eine Vergrößerung von ΔE_{ST} resultiert hieraus. Obgleich der tetraradikalische Charakter für DFB-1a geringer ist als für die präsentierten IDPLs, so übersteigt der Wert dennoch bisher erreichte Werte [252, 253].

DFB-1b, das durch Anbringung von *para*-QDM-Gruppen entsteht, weist hingegen eine weitestgehend geschlossenschalige elektronische Struktur auf. Dies ist konsistent mit den Resultaten von Zhou *et al.* zu Indeno[1,2-*b*]-Fluoren, welches ebenfalls einen geschlossenschaligen Grundzustand aufweist [256]. Diese für DFB-1a und DFB-1b beobachteten Trends sind entsprechend der elektronischen Struktur für Moleküle basierend auf DFB-2 und DFB-3 ähnlich.

Auf der Grundlage der Analyse der Molekülklasse der Diindeno-fusionierten Bischrysene zeigen sich erneut der negative Einfluss von Orbitaldelokalisation auf die offenschaligen Eigenschaften sowie die Abhängigkeit von der Aromatizität sowie der dreidimensionalen Struktur. Für die Konstruktion tetraradikalischer Moleküle ist nicht nur die Anbringung radikalischer funktioneller Gruppen, sondern auch deren Orbitalüberlapp mit den im Molekül bestehenden ungepaarten Elektronen entscheidend. Wie für *para*-QDM-Gruppen demonstriert, kann es sogar zur Bildung geschlossenschaliger Grundzustände anstelle der gewünschten ausgeprägten Offenschaligkeit kommen.

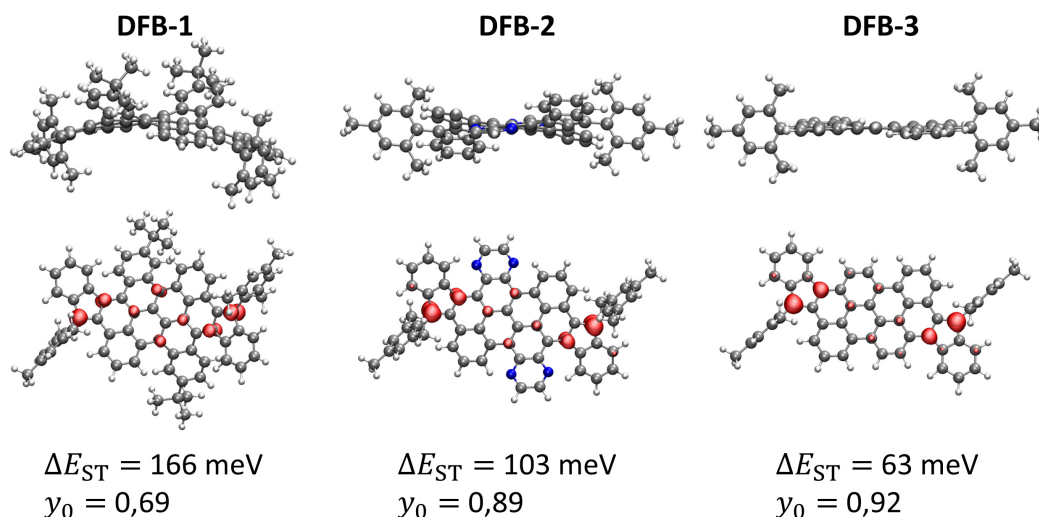


Abb. 3.29. Eigenschaften unterschiedlicher Diindeno-fusionierter Bischrysene. Dargestellt sind die Seitenansichten, Draufsicht inklusive OED (rot) sowie die Eigenschaften des offenschaligen Singulett-Zustands.

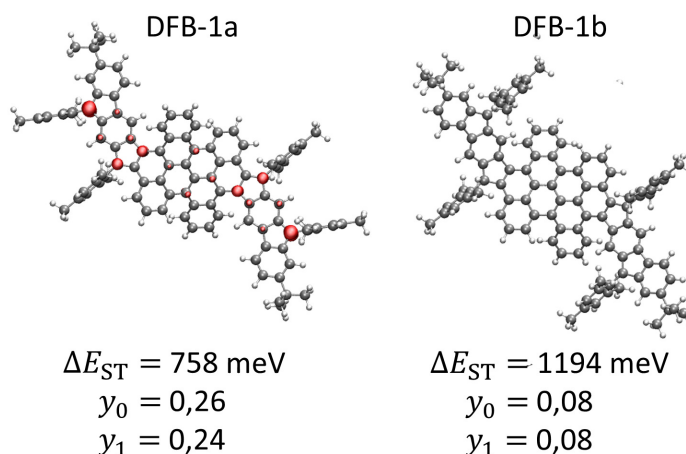


Abb. 3.30. Eigenschaften von mit QDM-Einheiten funktionalisierten DFBs. Dargestellt sind die Draufsichten inklusive OED sowie die Eigenschaften des offenschaligen Singulett-Zustands.

3.4.4 Designregeln für offenschalige Materialien

Die Entwicklung vielfältiger offenschaliger Materialklassen in den letzten Jahren erschwert ein Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und die Formulierung von Designregeln. Die verstärkt quinoide oder proaromatische elektronische Struktur eines Moleküls kann dabei nur schwer anhand chemischer Intuition abgeschätzt werden. Stattdessen liefert eine Anwendung der in Unterabschnitt 3.2.4 beschriebenen quantenchemischen Methodik Einblicke in die offenschalige Ausprägung der Moleküle. Diese ist eng mit dem Überlapp der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen und folglich der OED verbunden.

Es zeigte sich sowohl für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzoisindol-Grundgerüst als auch für Diindeno-fusionierten Bischrysene die Bedeutung der dreidimensionalen Struktur auf die Begünstigung einer quinoiden oder proaromatischen Ausprägung. Dabei ist die Abhängigkeit differenzierter, als es sich bei Zeng *et al.* für Tetrabenzo-Chichibabin-Kohlenwasserstoffe zeigt [229]. Für Diindeno-fusionierte Bischrysene führt die gebogene Struktur zu einer eher

quinoiden Ausprägung, weil sie die Aromatizität des Moleküls vermindert. Für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzoisindol-Grundgerüst kann die dreidimensionale Struktur die proaromatische, offenschalige Ausprägung begünstigen, indem sie zur Lokalisation der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen beiträgt. Eine Beeinflussung der dreidimensionalen Struktur kann dabei durch die Ausnutzung intramolekulare sterische Effekte erfolgen.

Abseits dieses sterischen Effekts kann der Überlapp der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen durch Push-Pull-Effekte beeinflusst werden. Hier existieren für offenschalige Materialien Parallelen zur Beeinflussung der Materialeigenschaften von BODIPYs. Für Bisphenalenyle bietet sich beispielsweise die Anbringung elektronenarmer Seitengruppen am verbindenden Benzenring an. Dabei zeigt sich, dass bereits kleine strukturelle Veränderungen zu weiteren Verbesserungen der Eigenschaften führen können. So ergibt sich für Bisphenalenyle über eine veränderte Anbringung der Gruppen zur Optimierung der Löslichkeit eine Verbesserung der Materialeigenschaften.

Folglich bieten systematische Materialstudien basierend auf quantenchemischen Analysen auch für offenschalige Materialien eine wesentliche Grundlage für ein besseres Materialverständnis und -design. Sie zeigen, dass bestimmte Grundprinzipien auf unterschiedliche Materialklassen anwendbar sind, auch wenn die verwendete Methodik anstatt einer materialklassenübergreifenden quantitativen Vorhersage der Eigenschaften vielmehr die Bestimmung von Trends erlaubt.

Zudem wird insbesondere für Bisphenalenyle deutlich, dass das Potential der existierenden Materialklassen noch nicht ausgeschöpft ist. Dies gilt auch für die Einbringung weiterer ungepaarter Elektronen zur Bildung tetradikalischer Strukturen, für die eine kontrollierte Beeinflussung des Überlapps der ungepaarten Elektronen im Vergleich zu Diradikaloiden gleichwohl anspruchsvoller ist. Damit geben quantenchemische Studien wichtige Impulse für die Synthese verbesserter Materialien anstelle der punktuellen Entwicklung neuer Materialklassen, für welche die Eigenschaften vorab nur begrenzt abschätzbar sind und für welche eine neue Synthesestrategie entwickelt werden muss.

Perspektivisch erscheint eine Erweiterung der Rechenmethodik um anwendungsrelevante Größen sowie um die chemische und thermische Stabilität der Moleküle als sinnvoll. Zwar hängen sowohl die Effizienz der Singulett-Spaltung für Solarzellenwendungen als auch die Hyperpolarisierbarkeit als Maß für die nicht-linearen optischen Eigenschaften der Moleküle vom diradikalischen Charakter y_0 ab, dennoch wäre eine direkte Untersuchung dieser Eigenschaften zielführend für die Entwicklung besserer Bauelemente. Die Hyperpolarisierbarkeit kann zum Beispiel auf der Basis von DFT-Rechnungen bestimmt werden [215, 235]. Allerdings wurde in dieser Arbeit aufgrund einer damit verbundenen weiteren Vergrößerung der Rechenressourcen darauf verzichtet. Die Untersuchung von Singulett-Spaltung erfordert für sich genommen Multiskalensimulationen. Auch wenn relevante Anregungsenergien mit TD-DFT berechnet werden können, braucht es darüber hinaus eine Bestimmung der elektronischen Kopplungen sowie eine Simulation der Exzitonendynamik [42, 249]. Anspruchsvoll erscheint auch die Untersuchung der chemischen und thermischen Stabilität. Hierfür bieten sich perspektivisch DFT-basierte MD-Simulationen als mögliche Methode an [4].

3.5 Zusammenfassung: Zielgerichtete Materialauswahl durch Einzelmolekülstudien

Um die Eigenschaften organischer elektronischer Bauelemente zu verbessern, braucht es ein detailliertes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und daraus abgeleitete Designregeln für die Entwicklung optimierter Materialien. So vielfältig die Phänomene in den Bauelementen sind, die schließlich zum makroskopischen Verhalten führen, sie stehen meist in engem Zusammenhang mit der chemischen und damit der elektronischen Struktur der gewählten Materialien.

Ein systematischer Designprozess muss folglich auf molekularer Ebene beginnen – in der Form quantenchemischer Einzelmolekülstudien.

Daran anknüpfend stellt sich sowohl die Frage nach der zu verwendenden Methodik als auch nach der Auswahl an zu untersuchenden Zielgrößen. Dichtefunktionaltheorie eignet sich für systematische Materialstudien aufgrund ihrer Balance aus Genauigkeit und Rechenressourcen. Für eine Vielzahl von Materialien konnte gezeigt werden, dass mit der geeigneten Wahl von Austausch-Korrelations-Funktional und Basissatz nicht nur eine qualitative Beschreibung von Trends sondern auch die quantitative Vorhersage von Energieniveaus oder Absorptionsmaximum möglich ist. Dennoch sollte für einen Testsatz an zu untersuchenden Molekülen stets ein Vergleich mit experimentellen Resultaten oder Ergebnissen von post-HF-Methoden erfolgen. Auf diese Weise können empirische Korrekturterme bestimmt werden, die – wie für die Klasse der BODIPYs gezeigt – auch die Vorhersage der Eigenschaften im Lösungsmittel erlauben. Die Eigenschaften im Bauelement unterliegen vielfältigen Effekten, die zum Beispiel aus der Morphologie oder den elektrostatischen Eigenschaften der Materialien resultieren. Damit lassen sich aus Einzelmolekülstudien nur erste Tendenzen ableiten. Diese genügen jedoch, um die Auswahl an Materialien für eine Synthese und Erprobung eingrenzen.

Egal ob NIR-absorbierende Donatormaterialien oder offenschalige Moleküle, die Materialeigenschaften sind mit der molekularen Struktur und der daraus resultierenden elektronischen Struktur verbunden. Für BODIPYs zielt eine Verbesserung der Eigenschaften auf die Beeinflussung der Grenzorbitale, für offenschalige Materialien auf die Optimierung der *OED* und des Überlapps der Wellenfunktionen der ungepaarten Elektronen ab. Die dafür zur Verfügung stehenden Möglichkeiten der chemischen Funktionalisierung sind ähnlich: Anbringung elektronenarmer oder -reicher Seitengruppen im Sinne von Push-Pull-Strategien, Beeinflussung der dreidimensionalen Struktur oder die Manipulation der π -Konjugation. Die Herausforderung besteht in der gemeinsamen Optimierung von Zielgrößen, die gegensätzliche Trends für die einzelnen Funktionalisierungsstrategien aufzeigen. Dass dies auf der Basis quantenchemischer Materialstudien gelingen kann, wurde in diesem Kapitel demonstriert. Eine Hochskalierung derartiger Untersuchungen kann zukünftig durch Methoden des Maschinellen Lernens realisiert werden [92].

Trotz dieser Möglichkeiten, die Einzelmolekülstudien bieten, erscheint eine Erweiterung der Toolbox um die Synthese und die thermische Stabilität der Moleküle als sinnvoll. Dies bezieht sich nicht nur auf offenschalige Materialien und ihre begrenzte Stabilität. Auch optimierte BODIPYs müssen hinreichend stabil sein, um sie aufdampfen zu können. Für die Herstellung von Bauelementen aus Lösung stellt die Löslichkeit der Materialien eine wesentliche Eigenschaft dar, die in das Materialstudium mit aufgenommen werden sollte. Diese Eigenschaften lassen sich nicht mehr allein auf der Grundlage von Einzelmolekülstudien untersuchen, weil sie von der Wechselwirkung mit weiteren Materialien beeinflusst werden. Heute liegt es noch an der Erfahrung des Anwenders oder der Anwenderin der Toolbox, kommerziell verfügbare Gruppen zu nutzen, bekannte Synthesestrategien zu kennen und eng mit Expert*innen für die Synthese zusammenzuarbeiten, um nicht nur bessere, sondern auch anwendbare Materialien zu entwickeln.

4 Absorption in Ladungstransferzustände an Donator-Akzeptor-Grenzflächen: Einfluss molekularer Deformation

„Man darf die Dinge nicht so sehen, als wären sie fest, sondern muss sie in Bewegung und in wechselseitiger Verbindung zueinander sehen.“

David Joseph Bohm (1917 - 1992)

Einzelmoleküluntersuchungen sind zwar bei dem grundlegenden Materialverständnis und der zielgerichteten Materialauswahl hilfreich, allerdings erfolgt im Film eine Variation dieser Eigenschaften durch die umgebenden Moleküle und Materialien. Der Einfluss kurzreichweitiger intermolekularer Wechselwirkungen kann dabei unter Verwendung von Molekülclustersimulationen untersucht werden, um die formulierten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen weiterzuentwickeln und zu ergänzen. In diesem Kapitel erfolgt dies exemplarisch anhand von Untersuchungen zur optischen Absorption in niederenergetische intermolekulare Ladungstransferzustände an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche. Diese zeigen auf, wie die Molekulardynamik die elektronische Struktur organischer Halbleiter beeinflusst und wie diese Kenntnis zu potentiell besseren Bauelementen führen kann.

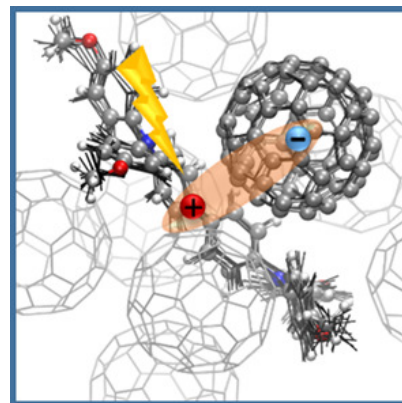


Abb. 4.1. Intermolekularer Ladungstransferzustand an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche [10].

4.1 Einführung: Molekülkonformation und -dynamik jenseits der Gasphase und ihr Einfluss auf elektronische Bauelemente

Die Energieniveaus organischer Moleküle variieren sowohl mit der Konformation als auch mit der Umgebung. Die Berechnung von IP und EA im vorangegangenen Kapitel nutzte stets relaxierte Molekülgeometrien in Gasphase. Im Rahmen der harmonischen Näherung können Deformationen der Molekülgestalt als Folge der Molekülschwingungen und deren Auswirkungen auf die elektronische Struktur über Elektron-Phonon-Kopplungen beschrieben werden. Im Hochtemperaturgrenzfall wird der Einfluss der Schwingungen auf die elektronische Struktur durch die Relaxierungsenergie erfasst.

Dieses Bild kann in Lösungsmitteln noch gelten, im Film führen jedoch auch Deformationen durch die Umgebung des Moleküls zu einer Beeinflussung der elektronischen Struktur [196]. Polythiophene, wie α -Sexithiophen (α -6T), weisen zum Beispiel in Gasphase aus der Ebene herausgedrehte Thiophenringe auf. In der Kristallstruktur kommt es zu einer Planarisierung des Moleküls, was sowohl eine Veränderung der Lage der Energieniveaus als auch der Relaxierungsenergie zur Folge hat [39].

Wie die Umgebung die Molekülkonformation und -dynamik und damit die elektronische Struktur beeinflusst, kann in unterschiedliche Kategorien unterteilt werden. Zum einen können Effekte

thermisch angeregt oder temperaturunabhängig sein. So kann die Deformation von α -6T als temperaturunabhängig angesehen werden, während Effekte durch Molekülschwingungen – abseits von Nullpunktschwingungen – thermisch angeregt sind. Zum anderen kann eine Unterteilung in homogen und inhomogen erfolgen. Wenn diese Deformation für alle Moleküle einheitlich realisiert wird, handelt es sich um eine homogene Deformation – wie im Kristall von α -6T [257]. Damit kann zum Beispiel eine einheitliche Verschiebung der mittleren Orbitalenergie einhergehen. Hängt dagegen die Deformation von der konkreten Umgebung ab, dann könnten im Film umgebungsabhängige lokale Minima existieren, was zu einer Verbreiterung der Zustandsdichte und zu einer Erhöhung der energetischen Unordnung im Film führt.

Diese Effekte beeinflussen unter anderem die Energetik des CT-Bands an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche in organischen Solarzellen [10, 53]. Mit einer Verringerung der CT-Energie E_{CT} und einer Vergrößerung strahlender und nicht-strahlender Rekombination geht gemäß Gleichung (1.5) eine Verringerung der Leerlaufspannung U_{OC} einher [45, 46, 66, 68, 86]. U_{OC} wird dabei sowohl von der Lage des Absorptionsmaximums der niederenergetischen Kante des CT-Bands E_{max} als auch von ihrer Verbreiterung σ_{CT} beeinflusst. Während für die Beschreibung von E_{max} bereits theoretische Studien existieren, fehlt weitestgehend eine Untersuchung von σ_{CT} [10, 19, 177]. Eine Reduktion strahlender Verlustprozesse erfordert aber auch, die Ursachen der Verbreiterung zu verstehen und sie auf die molekularen Eigenschaften von Donator- und Akzeptormaterial zu beziehen.

Diese Prozesse sind nicht nur für organische Solarzellen relevant. Organische Nahinfrarotdetektoren nutzen die Absorption in niederenergetische intermolekulare CT-Zustände [18, 258]. Durch gezielte Wahl der Transportschichtdicken und reflektierender Elektroden kommt es in der Donator-Akzeptor-Schicht in einem gewählten Energiebereich zu konstruktiver Interferenz, wodurch der geringe Extinktionskoeffizient ausgeglichen werden kann. Zudem lassen sich so spektrale Breiten von unter 22 nm erzielen, was diese Bauelemente in Verbindung mit den allgemeinen Vorteilen organischer Halbleiter attraktiv für spektroskopische Anwendungen macht [259]. Eine weitere Optimierung organischer Nahinfrarotdetektoren erfordert eine Verstärkung und gezielte Optimierung der Absorption durch das CT-Band und damit ebenfalls ein tiefergehendes Verständnis von E_{max} und σ_{CT} .

Insgesamt ist es das Ziel dieses Kapitels, basierend auf einer Untersuchung des Einflusses von molekularen Deformationsprozessen auf die CT-Absorption, die im vorangegangenen Kapitel formulierten Designregeln weiterzuentwickeln und zu ergänzen. Hierzu wird ein zweischrittiges Vorgehen angewandt. Nach einer kurzen Darstellung hochsensitiver *EQE*-Messungen für Solarzellen mit geringer Donatorkonzentration aus der Gruppe von Prof. Koen Vandewal (früher IAPP, TU Dresden; heute Universität Hasselt) in Abschnitt 4.2 erfolgt eine Annäherung an die experimentellen Resultate auf der Grundlage simulierter Relaxierungsenergien in Abschnitt 4.3 [10]. Das heißt, es wird untersucht, inwiefern Einzelmolekülstudien in der Lage sind, die Verbreiterung σ_{CT} bei Raumtemperatur zu beschreiben. Der Abschnitt beleuchtet darauf aufbauend die Gültigkeit des Hochtemperaturgrenzfalls und die daraus hervorgehende klassische Behandlung aller Normalmoden entsprechend der Marcus-Theorie [200, 260].

In Abschnitt 4.4 werden die theoretischen Studien um dynamische Analysen von Molekülclustern erweitert. Hierzu wird eine neue Methode eingeführt und im Rahmen einer Machbarkeitsstudie auf erste Modellsysteme angewandt. Diese zeigt den Einfluss umgebungsinduzierter Deformationsprozesse auf die CT-Absorption auf und erlaubt die Korrelation mit der Molekülgestalt des Donators.

Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung in Abschnitt 4.5 und den Fragen, welche Deformationseffekte die Verbreiterung des CT-Bands dominieren und wie weitere Studien zur Ableitung verfeinerter Designstrategien für Donator- und Akzeptormaterialien beitragen können.

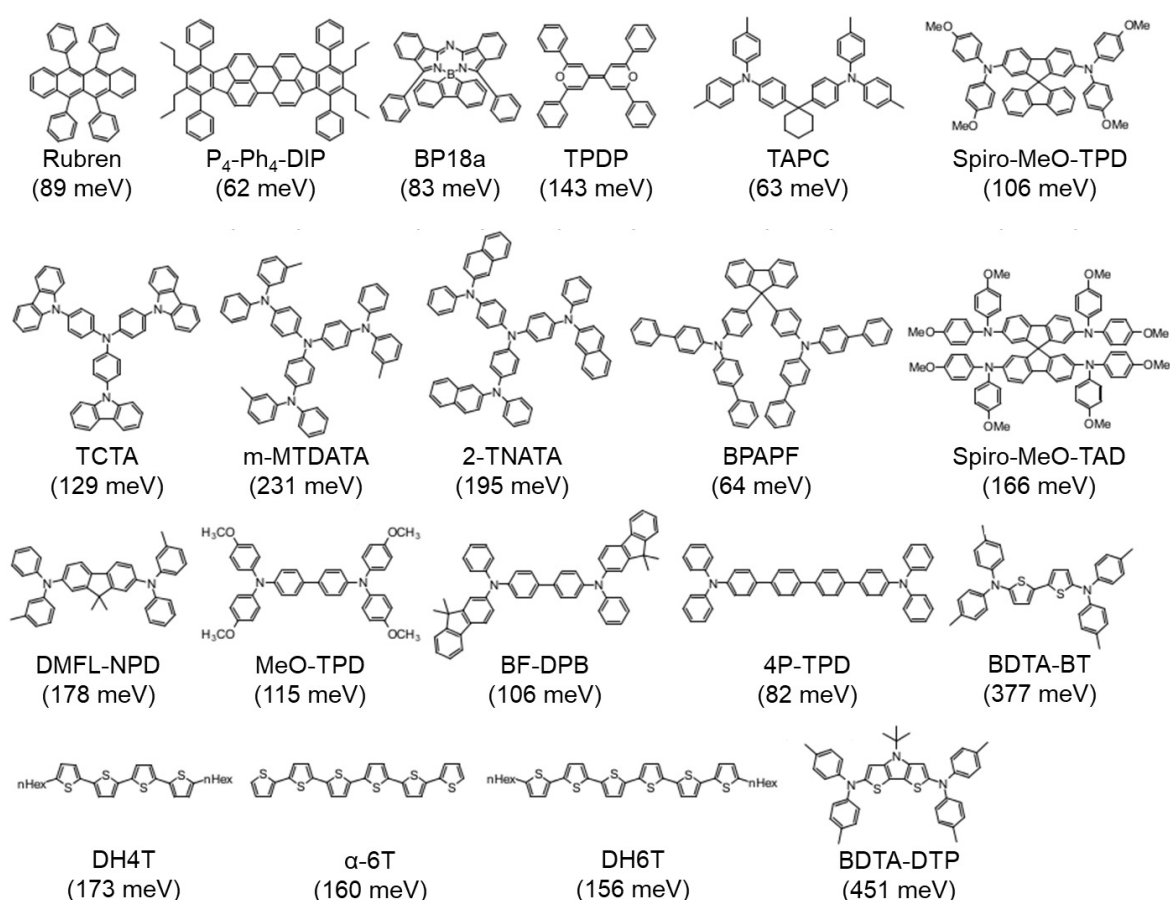


Abb. 4.2. Auswahl an Donatoren für die Studie der Verbreiterung σ_{CT} . Die Relaxierungsenergien Λ_1^+ sind in Klammern angegeben und spannen ein relativ großes Intervall zwischen 62 meV und 451 meV auf [10].

4.2 Experimentelle Befunde durch hochsensitive EQE-Messungen

Intermolekulare CT-Zustände an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche führen zu schwacher zusätzlicher Absorption und Emission. Bei geeigneter Wahl der Energieniveaus von Donator und Akzeptor liegt das CT-Band hinreichend verschoben zu den intrinsischen Absorptions- beziehungsweise Emissionsspektren, um es von diesen zu unterscheiden. Dies ermöglicht seine quantitative und qualitative Analyse.

Zur systematischen Untersuchung der Bandverbreiterung wurden durch die Gruppe von Koen Vandewal Solarzellen mit Volumenheteroübergang mit C₆₀ als Akzeptor und 20 unterschiedlichen Donatoren (siehe Abb. 4.2) durch Koevaporation hergestellt und charakterisiert [10]. Um Effekte der Morphologie auszuschließen und um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zwischen den Solarzellen herzustellen, beträgt die Konzentration der Donatorphase nur 6 mol% [194]. Dadurch kann eine Aggregation der Donatoren weitestgehend ausgeschlossen werden. Die Moleküle liegen vielmehr gleichmäßig gelöst in C₆₀ vor. Unterschiede zwischen den Bauelementen sind innerhalb dieser verdünnten Morphologie vor allem auf molekulare Effekte der Donatoren zurückzuführen. Als Maß für die Absorption in die CT-Zustände dient die EQE der Solarzellen. Dabei ist zu beachten, dass diese nur indirekt die Absorption charakterisiert, weil sie die eingestrahnten Photonen mit den an den Elektroden eingefangenen Photoelektronen ins Verhältnis setzt.

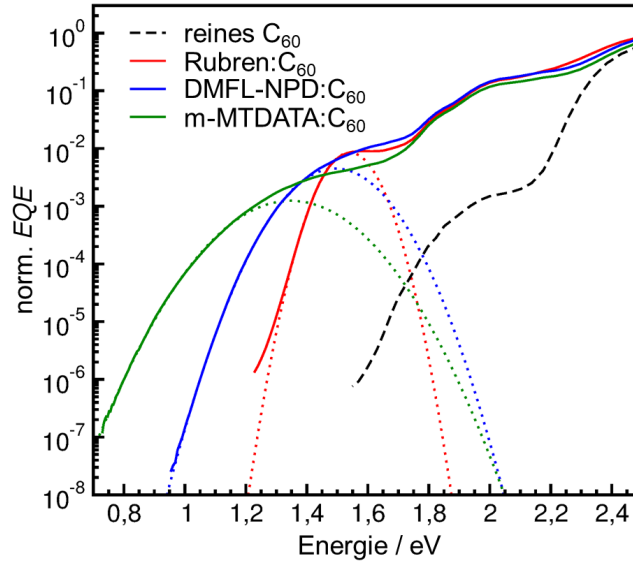


Abb. 4.3. Experimentelle EQE -Spektren exemplarischer Donator: C_{60} -Blends bei Raumtemperatur. Kenngrößen des niederenergetischen CT-Zustands können mit Hilfe von Gleichung (4.1) extrahiert werden. Entsprechende Fits sind als gepunktete Linien dargestellt. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die EQE eines reinen C_{60} -Films. Die Spektren wurden bezogen auf die intrinsische Absorption von C_{60} bei etwa 2,5 eV normiert. CT-Absorption tritt für Energien unterhalb der optischen Energielücke von C_{60} bei 1,75 eV auf. Messungen erfolgten durch Johannes Benduhn (IAPP) [10].

Exemplarische EQE -Spektren sind in Abb. 4.3 dargestellt. Für alle Materialien zeigt sich eine Gaußförmige niederenergetische Schulter des CT-Bands, wobei Position, charakterisiert durch E_{\max} , und Verbreiterung σ_{CT} vom Donatormaterial abhängen. Eine quantitative Analyse ist unter Verwendung eines Gauß-Fits möglich [260, 261]

$$EQE(E) \propto \exp \left[-\frac{(E - E_{\max})^2}{2\sigma_{CT}^2} \right]. \quad (4.1)$$

Entsprechend der unterschiedlichen Prozesse, die zur Bandverbreiterung beitragen, kann σ_{CT} in Beiträge, die aus den intramolekularen Elektron-Phonon-Kopplungen hervorgehen und thermisch aktiviert sind, und restliche Beiträge σ_{Rest} aufgeteilt werden

$$\sigma_{CT}^2 = 2k_B T \Lambda_{DA} + \sigma_{\text{Rest}}^2. \quad (4.2)$$

Entsprechend der Marcus-Theorie werden dabei die Beiträge der Molekülschwingungen in der Relaxierungsenergie des Donator-Akzeptor-Komplexes Λ_{DA} gebündelt. Dieser Ansatz setzt die Gültigkeit des Hochtemperaturgrenzfalls voraus, wonach alle Normalmoden als klassisch angesehen werden. Inwiefern diese Annahme bei Raumtemperatur zutrifft, wird im folgenden Abschnitt auf der Grundlage von Einzelmolekülrechnungen analysiert.

4.3 Untersuchung auf der Grundlage von Einzelmolekülsimulationen

4.3.1 Analyse basierend auf der Potentialoberflächenmethode: Eine erste Annäherung an das Experiment basierend auf dem Hochtemperaturgrenzfall

Unter Vernachlässigung der Relaxierung der umgebenden Moleküle setzt sich Λ_{DA} aus den Relaxierungsenergien der jeweils neutralen Moleküle zusammen

$$\Lambda_{DA} = \Lambda_1^+(\text{Donator}) + \Lambda_1^-(\text{Akzeptor}). \quad (4.3)$$

Diese Definition folgt aus der Auswertung der niederenergetischen Schulter des CT-Bands, die sich aus einer elektronischen Anregung aus dem vibronisch angeregten elektronischen Grundzustand ergibt (vgl. Abb. 3.2).

Gemäß der Publikation von Faber *et al.* scheitert DFT an der korrekten Beschreibung der Relaxierungsenergie von C_{60} , während selbst-konsistente *GW*-Rechnungen gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten liefern [95]. In Anlehnung an diese Studie wird im Folgenden $\Lambda_1^-(\text{Akzeptor}) = 109 \text{ meV}$ verwendet.²¹ Für die Bestimmung von $\Lambda_1^+(\text{Donator})$ wird die in Unterabschnitt 3.2.3 eingeführte Potentialoberflächenmethode verwendet. Dabei wird angenommen, dass die Grundzustandsgeometrien der Donatoren gelöst in C_{60} durch die Grundzustandsgeometrien in Gasphase beschrieben werden können. Damit vernachlässigt dieser Ansatz umgebungsinduzierte Deformationseffekte [196].

Temperaturabhängige *EQE*-Messungen zeigen für Bauelemente mit verdünntem Donatoranteil, dass σ_{CT} bei Raumtemperatur dominant von thermisch angeregten Prozessen beeinflusst wird [10]. Experimentelle Werte für die Relaxierungsenergie $\Lambda_{DA}^{\text{exp}}$ ergeben sich folglich näherungsweise aus Gleichung (4.2) unter der Annahme $\sigma_{\text{Rest}} = 0$. Sie erfassen damit die vollständige Verbreiterung σ_{CT} und stellen folglich eine obere Grenze der realen Relaxierungsenergie Λ_{DA} dar.

In Abb. 4.4 werden experimentelle und theoretische Werte für Λ_{DA} für die in Abb. 4.2 aufgeführten Donatormaterialien gegenübergestellt. Auf den ersten Blick zeigt sich, trotz des relativ einfachen theoretischen Modells, eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment und weitestgehend eine Reproduktion des experimentellen Trends. Allerdings liegen mehrere simulierte Werte $\Lambda_{DA}^{\text{sim}}$ oberhalb der experimentellen Resultate $\Lambda_{DA}^{\text{exp}}$, was aufgrund der Vernachlässigung vielfältiger Effekte in $\Lambda_{DA}^{\text{sim}}$ gegenüber $\Lambda_{DA}^{\text{exp}}$ als unphysikalisch angesehen werden muss. Die größte Abweichung zeigt sich für Rubren, für das der experimentelle Wert von 80 meV noch unterhalb von $\Lambda_1^-(\text{Akzeptor})$ liegt.

Eine mögliche Ursache besteht in der theoretischen Annahme, dass alle Normalmoden des Donator-Akzeptor-Komplexes entsprechend des Hochtemperaturgrenzfalls klassisch behandelt werden. Bei Raumtemperatur, mit einer thermischen Energie von $k_B T = 25 \text{ meV}$, besitzen Moden mit $\hbar\omega \gg k_B T$ aber quantenmechanischen Charakter. Aus diesem Grund wird im Folgenden näherungsweise nur für Moden unterhalb von etwa 1000 cm^{-1} ($\hbar\omega = 125 \text{ meV}$) klassischer Charakter angenommen. Dies ist als obere Grenze für eine Einteilung in klassische und quantenmechanische Moden anzusehen. Daraus folgt eine differenziertere Betrachtung der Beiträge der einzelnen Molekülschwingungen zur Relaxierungsenergie und damit zur thermisch angeregten Bandverbreiterung.

²¹ Faber *et al.* untersuchen die Relaxierungsenergie für Supraleitung, was einer Kopplung der Moden an zwei Elektronen entspricht.[95] Eine Umrechnung auf Ladungstransfer mit Kopplung an ein einzelnes Elektron kann – je nach Mittelung über die entarteten LUMO-Orbitale – zu geringen quantitativen Unterschieden führen. Die qualitativen Beobachtungen sind davon jedoch nicht betroffen.

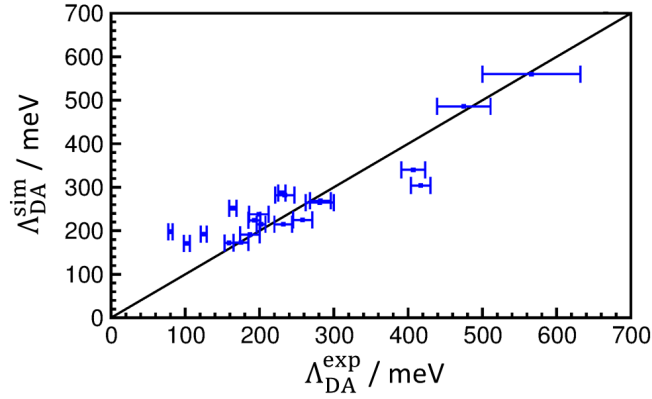


Abb. 4.4. Relaxierungsenergien von Donator-Akzeptor-Komplexen. Experimentelle Relaxierungsenergien stellen effektive Werte dar, welche die gesamte Verbreiterung σ_{CT} beschreiben. Die theoretischen Relaxierungsenergien folgen aus einer klassischen Beschreibung aller Normalmoden gemäß Marcus-Theorie. Die schwarze Linie dient der besseren Sichtbarkeit. Die angegebenen Fehlerbalken ergeben sich aus der Unsicherheit der Fitparameter. Die auftretende Überschätzung der experimentellen Werte für einige Donator-Akzeptor-Komplexe erscheint durch die Vernachlässigung von unterschiedlichen Effekten in der Simulation als unphysikalisch. Eine Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Resultate ist im Anhang in Tab. A5 gegeben [10].

4.3.2 Einführung der modenaufgelösten Relaxierungsenergie: Verbindung von intramolekularer Dynamik und elektronischer Struktur

Einen Einblick in die Beiträge der Normalmoden zur Relaxierungsenergie ermöglicht die modenaufgelöste Berechnung von Λ_1^+ . Diese kann basierend auf unterschiedlichen methodischen Ansätzen realisiert werden. Zum einen kann die Deformation der atomaren Koordinaten des relaxierten neutralen Moleküls \mathbf{R}_s^0 in den relaxierten kationischen Zustand \mathbf{R}_s^+ im Rahmen der harmonischen Näherung als Superposition von Auslenkungen ΔQ_j der einzelnen Normalmoden j dargestellt werden [201]. Daraus folgt die Zerlegung in partielle Relaxierungsenergien Λ_j gemäß

$$\Lambda_1^+ = \sum_j \Lambda_j = \sum_j \frac{k_j}{2} (\Delta Q_j)^2 = \sum_j S_j \hbar \omega_j, \quad (4.4)$$

mit k_j der jeweiligen Kraftkonstante, S_j dem Huang-Rhys Faktor, und $\hbar \omega_j$ der Schwingungsenergie. Eine numerische Umsetzung dieser Methode erfolgt durch die Projektion der Deformation $\mathbf{X}_s^+ = \mathbf{R}_s^+ - \mathbf{R}_s^0$ auf die Normalmodenvektoren \mathbf{n}_{js} [201, 262]. Für \mathbf{n}_{js} gilt dabei

$$\sum_s M_s \mathbf{n}_{js} \cdot \mathbf{n}_{ks} = \delta_{jk}, \quad (4.5)$$

wobei M_s die Masse von Atom s darstellt. Dies erfordert für Moleküle mit Änderungen in Diederwinkeln als Folge des Ladungstrfers die Korrektur sogenannter Duschinsky-Rotationen [201]. Neben der exakten mathematischen Korrektur kann dies näherungsweise durch eine Fixierung der Duschinsky-Rotationen von Hand erfolgen [1, 262].

Für die systematische Untersuchung unterschiedlich geformter Moleküle hat sich eine alternative Methode als erfolgreich und vergleichsweise einfach anwendbar erwiesen [7]. Dabei werden die Koordinaten \mathbf{R}_s^0 über eine Elongation X entlang der einzelnen Normalmodenvektoren \mathbf{n}_{js} entwickelt

$$\mathbf{u}_s = \mathbf{R}_s^0 \pm X \mathbf{n}_{js}. \quad (4.6)$$

Für hinreichend kleine Elongationen X variiert die Gesamtenergie und damit das Ionisationspotential IP linear, was die Extraktion dimensionsloser Elektron-Phonon-Kopplungen g_j ermöglicht. Zwischen

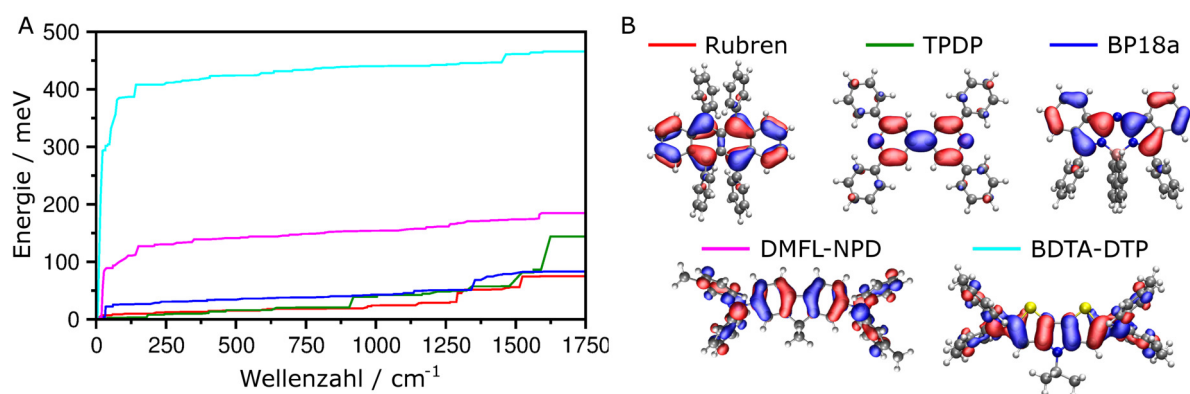


Abb. 4.5. Modenaufgelöste Beschreibung der Relaxierungsenergie. (A) Kumulierte partielle Relaxierungsenergien Δ_j . (B) HOMO Strukturen der ausgewählten Donatormaterialien.

den Huang-Rhys-Faktoren S_j und den Kopplungen gilt dabei die Relation $S_j = g_j^2$.²²

In Abb. 4.5A ist die Kumulation der partiellen Relaxierungsenergien Δ_j über die Normalmoden für ausgewählte Donatormaterialien dargestellt. Entsprechend der Anteile unterschiedlicher Modenarten zur Relaxierungsenergie Λ_1^+ können die Moleküle in drei Klassen unterteilt werden: (1) Moleküle mit dominanten hochenergetischen Beiträgen, (2) Moleküle mit dominanten niederenergetischen Beiträgen und (3) Moleküle mit ausgewogener Verteilung über das gesamte Frequenzspektrum. Zur ersten Klasse gehören Moleküle mit ausgedehnten π -Elektronensystemen und ohne Delokalisation des HOMOs über flexible periphere Seitengruppen wie Rubren und TPDP (vgl. Abb. 4.5B). Für diese Moleküle tragen bei Raumtemperatur nur wenige klassische Moden zur Relaxierungsenergie bei. Im Gegensatz dazu dominieren für Moleküle mit starker Delokalisation des HOMOs über flexible periphere Seitengruppen Beiträge niederenergetischer Moden. Typische Vertreter sind DMFL-NPD und BDTA-DTP. Für diese Moleküle koppeln hochenergetische Moden vergleichsweise wenig an die elektronische Struktur des HOMOs. Zur dritten Gruppe gehört unter anderem die in Abschnitt 3.3 untersuchte Klasse der BODIPYs – wie exemplarisch in Abb. 4.5 für BP18a demonstriert wird [1, 3]. Diese weisen sowohl planare π -Elektronensysteme als auch eine Delokalisation des HOMOs über flexible Seitengruppen auf.

4.3.3 Analyse basierend auf der reduzierten Relaxierungsenergie: Trennung in klassische und quantenmechanische Beiträge

Anhand der kumulierten partiellen Relaxierungsenergie (Abb. 4.5A) lassen sich für Raumtemperatur die Beiträge hochenergetischer Moden mit $\hbar\omega > 125$ meV zu einer effektiven quantenmechanischen Mode mit Λ_D^{QM} zusammenfassen. In Anlehnung an die von Faber *et al.* bestimmten Elektron-Phonon-Kopplungen wird für C₆₀ $\Lambda_A^{\text{QM}} = 71$ meV verwendet [95]. Die reduzierte Relaxierungsenergie des Donator-Akzeptor-Komplexes Λ'_{DA} unter Korrektur quantenmechanischer Beiträge ergibt sich wie folgt

$$\Lambda'_{\text{DA}} = \Lambda_{\text{DA}} - \Lambda_D^{\text{QM}} - \Lambda_A^{\text{QM}}. \quad (4.7)$$

²² Zur Korrektur der Modenenergien $\hbar\omega_j$ wird entsprechend dem B3LYP/6-311G** Ansatz ein Faktor von 0,967 angewandt [185]. Um die Relaxierungsenergien Δ_j unverändert zu lassen, werden die Huang-Rhys-Faktoren S_j mit dem Faktor 1/0,967 korrigiert.

Methodisch ist anzumerken, dass die modenaufgelöste Analyse der Relaxierungsenergie für niederenergetische Moden numerisch fehleranfällig ist, weil sich Unsicherheiten in den Schwingungsenergien $\hbar\omega_j$ als auch in IP besonders stark auf die Kopplungselemente g_j und damit auf die partiellen Relaxierungsenergien Λ_j auswirken. Üblicherweise sollte diese Methode vergleichbare Ergebnisse wie die POM für Λ_1^+ liefern [80]. Für Moleküle mit dominanten niederenergetischen Beiträgen durch Schwingungen von Diederwinkeln ist das jedoch oft nicht gewährleistet. Eine Diskrepanz zwischen beiden Methoden tritt auch dann auf, wenn die relaxierte Geometrie des geladenen Moleküls deutlich von der Grundzustandsgeometrie des neutralen Moleküls abweicht, weil der Ansatz vergleichbare Potentialoberflächen für beide Zustände annimmt. Die in Gleichung (4.7) genutzten quantenmechanischen Beiträge hochenergetischer Moden, wie C-C-Streckschwingungen, werden jedoch nur wenig von diesen Effekten beeinflusst. Für die hier behandelten Donatormaterialien liegt der numerische Fehler deswegen unterhalb von 10 %.

Hinsichtlich des Trennwerts von 125 meV bzw. 1000 cm^{-1} ist anzumerken, dass übliche organische Moleküle in diesem Bereich relativ schwache Elektron-Phonon-Kopplungen aufweisen. So führt eine Verschiebung dieses Trennwerts um $\pm 250\text{ cm}^{-1}$ nur zu geringfügigen Veränderungen der einzelnen Werte in Gleichung (4.7). Weitere Untersuchungen zur Festlegung des Trennwerts erfolgen in zukünftigen Studien [263].

In Abb. 4.6A sind die experimentellen Relaxierungsenergien $\Lambda_{\text{DA}}^{\text{exp}}$, die sich auf die vollständige Verbreiterung σ_{CT} beziehen, und die simulierten reduzierten Relaxierungsenergien Λ'_{DA} gegenübergestellt. Im Vergleich zu Abb. 4.4, wo alle Normalmoden als klassisch angesehen wurden, stellen nun die experimentellen Resultate obere Grenzen für die simulierten Ergebnisse dar. Dies entspricht einer korrekten physikalischen Beschreibung, weil die simulierten Relaxierungsenergien nur thermisch angeregte intramolekulare Deformationen im Rahmen der harmonischen Näherung berücksichtigen. Zugleich wird der experimentelle Trend weiterhin von den theoretischen Resultaten wiedergegeben. Thermisch angeregte Beiträge, die innerhalb der reduzierten intramolekularen Relaxierungsenergie beschrieben werden, tragen aber nur für einige der untersuchten Materialien dominant zu σ_{CT} bei (siehe Abb. 4.6B). Zu diesen Materialien gehören zum Beispiel Rubren und DMFL-NPD. Im Gegensatz hierzu können nur circa 50 % der experimentellen Verbreiterung durch die reduzierten Relaxierungsenergien für Moleküle wie BPAPF, α -6T oder 2-TNATA beschrieben werden.

Auf den ersten Blick zeigt sich keine klare Korrelation zur molekularen Struktur. Ein Vergleich von Molekülen mit ähnlicher Struktur erlaubt die Formulierung erster Hypothesen. TCTA, m-MTDATA und 2-TNATA leiten sich aus einem Triphenylamin-Grundgerüst ab und weisen aufgrund ihrer strukturellen Parallelen ähnliche Beiträge durch Λ'_{DA} auf. m-MTDATA und 2-TNATA besitzen im Gegensatz zu TCTA flexiblere periphere Seitengruppen und zeigen gleichzeitig erhöhte experimentelle Verbreiterungen $\sigma_{\text{CT}}^{\text{exp}}$. Die Differenz zwischen $\sigma_{\text{CT}}^{\text{exp}}$ und den Beiträgen der reduzierten Relaxierungsenergie Λ'_{DA} wird im Folgenden gemäß Gleichung (4.2) durch σ_{Rest} beschrieben. Für m-MTDATA und 2-TNATA könnte die Konformation der peripheren Gruppen einfacher durch die umgebenden C_{60} -Moleküle beeinflusst werden, was zu einem Anstieg von σ_{Rest} führen kann. Dabei stellt sich die Frage, ob derartige Effekte thermisch angeregt oder temperaturunabhängig, homogen oder inhomogen sind.

Strukturelle Ähnlichkeit weisen auch DMFL-NPD, BF-DPB, MeO-TPD und 4P-TPD auf. DMFL-NPD besitzt einen verringerten Beitrag durch σ_{Rest} . Dieser Effekt könnte auf eine Verringerung der umgebungsinduzierten Deformation des Moleküls aufgrund seines steiferen Grundgerüsts zurückzuführen sein. Allerdings wird dies durch eine Vergrößerung von Λ'_{DA} kompensiert. Dem entgegengesetzt zeigen BDTA-BT und BDTA-DTP ähnliche Resultate für σ_{Rest} trotz der strukturellen Unterschiede am molekularen Grundgerüst. Eine Verlängerung des Grundgerüsts, wie von MeO-TPD zu 4P-TPD, scheint keine negativen Effekte bezüglich der Verbreiterung der Bandkante hervorzubringen.

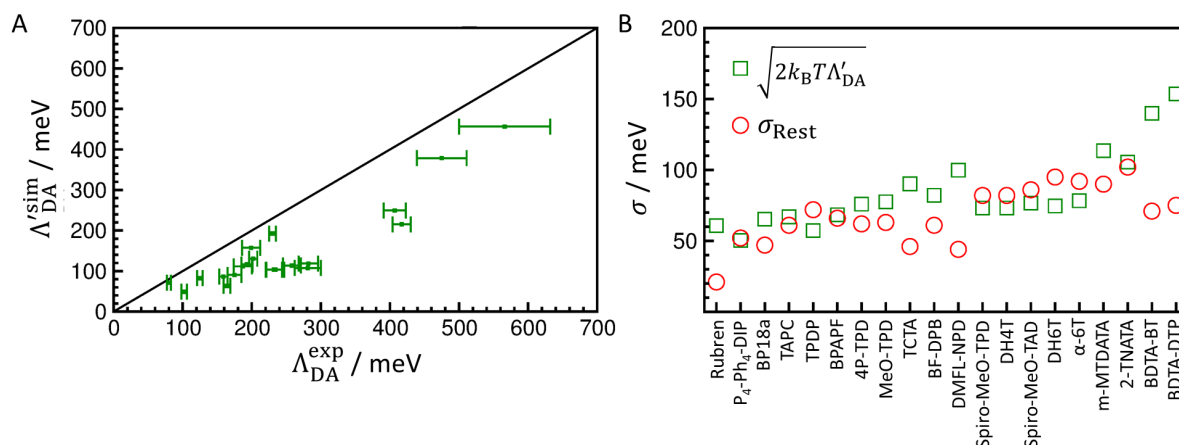


Abb. 4.6. Untersuchung von σ_{CT} bei Raumtemperatur. (A) Experimentelle vs. reduzierte theoretische Relaxierungsenergien von Donator-Akzeptor-Komplexen. Experimentelle Werte stellen systematisch eine obere Grenze für die simulierten Werte dar. Die schwarze Linie dient der besseren Sichtbarkeit. Die angegebenen Fehlerbalken ergeben sich aus der Unsicherheit der Fitparameter. (B) Beiträge durch die reduzierte Relaxierungsenergie (grüne Quadrate) und verbleibende Beiträge σ_{Rest} (rote Kreise) zur Verbreiterung gemäß Gleichung (4.2) unter Verwendung von σ_{CT}^{exp} als Referenz. Die Moleküle sind mit wachsender experimenteller Verbreiterung σ_{CT}^{exp} angeordnet. Eine Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Resultate ist im Anhang in Tab. A5 gegeben.

Einzelmolekülstudien können den experimentellen Trend reproduzieren. Für die Entwicklung von Designstrategien abseits von einer Optimierung von Λ'_{DA} (vgl. Abschnitt 3.3) sind jedoch weiterführende Studien notwendig. So widmet sich Abschnitt 4.4 der Beschreibung von σ_{CT} unter Berücksichtigung umgebungsinduzierter Moleküldeformationen auf der Grundlage von Molekülclustersimulationen.

Zuvor ist, unter Berücksichtigung der hier präsentierten Resultate, hervorzuheben, dass eine klassische Behandlung aller Normalmoden gemäß des Hochtemperaturgrenzfalls bei Raumtemperatur nicht für organischer Halbleiter gültig ist. Dies macht sich insbesondere für Moleküle mit ausgedehnter π -Elektronenstruktur bemerkbar, für die hochenergetische Moden dominant die elektronische Struktur beeinflussen. Die hier präsentierten experimentellen Resultate zeigen, dass hochenergetische Normalmoden quantenmechanisch zu beschreiben sind und somit nicht zur Relaxierungsenergie beitragen, was sich in eine Reihe bestehender theoretischer und experimenteller Studien eingliedert [7, 45, 197, 208, 264, 265].

Diese Erkenntnisse erfordern eine weiterführende Diskussion der in Kapitel 3 präsentierten Methoden und Ergebnisse. In Unterabschnitt 3.1.1 diente die Reorganisationsenergie zur Beschreibung von CV-Energieniveaus. Allerdings zielt diese Methode im Rahmen der Toolbox auf den Vergleich der Niveaus innerhalb einer Molekülklasse. Während niederenergetische Beiträge maßgeblich von der Funktionalisierung beeinflusst werden, kann der hochenergetische Beitrag abseits von (De-)Lokalisierungseffekten als relativ konstant angesehen werden. Dieser führt somit innerhalb einer Molekülklasse vor allem zu einer konstanten Verschiebung gegenüber experimentellen Werten.

Ähnliches gilt für die Studie der Materialklasse der BODIPYs in Abschnitt 3.3. Wie in Abb. 4.5 ersichtlich ist, weisen BODIPYs zwar Beiträge sowohl von hochenergetischen als auch von niederenergetischen Molekülschwingungen auf. Eine Diskussion von Designregeln auf der Basis der gesamten Reorganisationsenergie erscheint dennoch als sinnvoll, weil sowohl niederenergetische als auch hochenergetische Moden zu einer Verringerung der Ladungsträgermobilität bei Raumtemperatur beitragen [7, 84]. Dies erklärt auch die in Abb. 3.6 gezeigte Korrelation zwischen Ladungsträger-

mobilität und Reorganisationsenergie. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 6.3 für Elektronentransport in C_{60} -Strukturen weiter vertieft. Nun stellt sich die Frage nach der weiterführenden Beschreibung der Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands σ_{CT} abseits von Einzelmolekülstudien.

4.4 Untersuchung auf der Grundlage von Molekülclustersimulationen

Eine theoretische Beschreibung der Absorption in den CT-Zustand und eine Bestimmung der in Gleichung (4.1) auftretenden zentralen Größen ist anspruchsvoll [19, 177, 266–269]. Zwar kann E_{max} aus Standardberechnungen von Anregungsenergien gewonnen werden, allerdings verlangen entsprechende Rechnungen mindestens die Simulation von Dimeren bestehend aus einem Akzeptor- und einem Donatormolekül. Hierbei ist es weitestgehend unklar, ob dieses Bild realistisch ist, oder ob die Exzitonen delokalisiert über benachbarte Moleküle vorliegen [53]. Zheng *et al.* zeigten für Pentacen: C_{60} -Strukturen, dass es bei hinreichender Systemgröße zu Delokalisierungseffekten bei TD-DFT Rechnungen kommt [269]. Eine Konformationsabhängigkeit von E_{max} , die zur Verbreiterung des CT-Bands führt, wurde in bisherigen Studien kaum berücksichtigt. Stattdessen bezogen sich die meisten theoretischen Untersuchungen auf die relaxierte Geometrie des Dimers in Gasphase oder auf repräsentative equilibrierte Strukturen. Als weiterer kritischer Aspekt ist die weiterhin ungenügende Beschreibung langreichweitiger Effekte innerhalb von DFT anzumerken, welche meist zu ungenügenden Resultaten für E_{max} führt. Ausnahmen stellen langreichweitig-korrigierte Hybridfunktionale und explizite Ansätze zur Berechnung der Coulomb-Anziehung dar [181, 196].

Dieser Abschnitt zielt auf eine Weiterentwicklung bestehender Methoden durch die Anwendung von MD-Simulationen auf Donator-Akzeptor-Cluster ab. Die dabei verwendeten Systemgrößen gehen über die bloße Beschreibung von Dimeren hinaus, um umgebungsinduzierte Deformationen der Moleküle im Film explizit zu berücksichtigen. Durch eine gekoppelte Berechnung der Anregungszustände basierend auf dem langreichweitig-korrigierten CAM-B3LYP Hybrid-Funktional werden Konformations- und Temperatureffekte in die Beschreibung der CT-Absorption mit einbezogen.

In Unterabschnitt 4.4.1 werden der hierfür notwendige methodische Ansatz sowie die Parallelen zu experimentellen *EQE*-Analysen präsentiert. Es erfolgt zudem eine erste Machbarkeitsstudie für Rubren. In Unterabschnitt 4.4.2 kommt es zu einer Erweiterung der Anwendung der Methode auf eine Auswahl der in Abb. 4.2 dargestellten Donatoren. Unterabschnitt 4.4.3 gibt eine Zusammenfassung des Abschnitts sowie einen Ausblick auf mögliche Erweiterungen der Methode.

4.4.1 Methodischer Ansatz und exemplarische Anwendung auf Rubren: C_{60}

Für die Simulation wird entsprechend der geringen Konzentration des Donators von 6 mol% im Experiment im ersten Schritt ein Cluster bestehend aus einem Donatormolekül umgeben von mindestens fünf C_{60} -Molekülen konstruiert (vgl. Abb. 4.7A). Anschließend erfolgen MD-Rechnungen mit Hilfe von DFTB+ [270]. Hierbei hat sich der SCC-DFTB3-Ansatz mit explizitem Lennard-Jones-Potential für organische Systeme als geeignet erwiesen [146, 271, 272]. Mit dieser Methode relaxierte Einzelmoleküle weisen näherungsweise gleiche Werte für *IP* auf, wie mit B3LYP/6-311G** relaxierte Strukturen.²³

²³ Die Berechnung von *IP* erfolgt mit Hilfe des M06-2X/cc-pVTZ-Ansatzes. Die größte Abweichung wurde für TCTA festgestellt und beträgt 50 meV. Auch *EA* von C_{60} ist für die relaxierten Strukturen nur geringfügig verschoben.

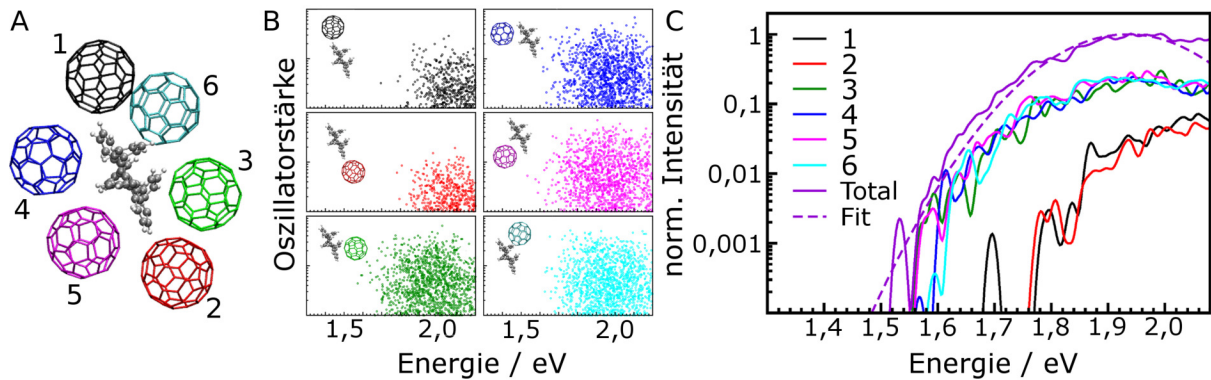


Abb. 4.7. Zyklus zur Analyse niederenergetischer intermolekularer CT-Absorption. Demonstration erfolgt am Beispiel von Rubren umgeben von C₆₀. (A) Equilibriertes Cluster bestehend aus sechs C₆₀-Molekülen und einem Rubren Molekül. (B) Charakteristika der Anregungszustände der einzelnen Donator-Akzeptor-Dimere im Cluster über eine Trajektorie von 30 ps hinweg (je Dimer 600 Snapshots, 3600 Anregungszustände). (C) Simulierte Absorptionsspektren für die einzelnen Dimere sowie summiert über alle Spektren (Total). E_{\max} und σ_{CT} können, wie im Experiment, anhand eines Gauß-Fits an die niederenergetische Schulter extrahiert werden (Fit).

Die für die Simulationen notwendigen Simulationszeiten und Strukturgrößen erfordern mit DFT-basierten Methoden zu große Rechenressourcen, auch wenn diese eine höhere Genauigkeit und eine Anwendung der Methode auf eine größere Strukturvielfalt gewährleisten würden. Molekularmechaniksimulationen würden größere Strukturgrößen und Simulationszeiten ermöglichen. Allerdings verhindern der Mangel geeigneter Kraftfeldparameter sowie die ungenügende Beschreibung der intramolekularen Dynamik eine Anwendung derartiger Ansätze. Erfolgsversprechend könnte hingegen auch die Anwendung von Coarse-Grained-Ansätzen sein [196, 268]. Hierbei wird die intramolekulare Dynamik durch DFT-basierte Methoden beschrieben, während intermolekulare Wechselwirkungen durch Molekularmechaniksimulationen erfasst werden.

Zuerst erfolgt für die konstruierten Cluster eine Equilibrierung bei 300 K mit Hilfe des Nosé-Hoover Thermostats [273, 274]. Daran schließt sich eine Simulation im NVE-Ensemble an. Für die erzeugte Trajektorie werden in Zeitschritten von 50 fs Oszillatorstärke $\nu_{ij}(t_k)$ und Anregungsenergie $E_{ij}(t_k)$ mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen (CAM-B3LYP/3-21G) für die ersten sechs Anregungszustände aller im Cluster vorhandenen Donator-C₆₀-Dimere bestimmt.²⁴

Jeder Anregungszustand i jedes Dimers j wird näherungsweise durch ein Gauß-förmiges Absorptionsereignis beschrieben

$$I_{ij}(E, t_k) \propto \frac{\nu_{ij}(t_k)}{\epsilon} \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{E - E_{ij}(t_k)}{\epsilon} \right]^2 \right\}. \quad (4.8)$$

Das simulierte Absorptionsspektrum ergibt sich aus der Summation über alle Absorptionsereignisse. Im Folgenden wird eine numerische Verbreiterung ϵ von 10 meV genutzt. Dies ist die minimale Verbreiterung, die für Trajektorien von insgesamt mindestens 30 ps eine hinreichend glatte Einhüllende für das Absorptionsspektrum ergibt. Aus einem Gauß-förmigen Fit an die niederenergetische Bandkante lassen sich, wie im Experiment, die Verbreiterung σ_{CT} und die Position des Absorptionsmaximums E_{\max} ermitteln.

Für Rubren ist dieser methodische Zyklus exemplarisch in Abb. 4.7 dargestellt. Das Cluster besteht

²⁴ Aufgrund des dreifach entarteten LUMOs von C₆₀ sollten die ersten drei Anregungszustände dominant CT-Zustände darstellen. Zur besseren Auswertung der Spektren wurde die Anzahl in den Rechnungen auf sechs erhöht.

aus sechs C₆₀-Molekülen, die das zentrale Donatormolekül umgeben. Dabei wurden zur Verminderung der Rechenzeit die Positionen an den Phenyl-Seitenketten ausgespart. Das HOMO von Rubren befindet sich weitestgehend auf dem Tetracen-Grundgerüst (vgl. Abb. 4.5B). Dadurch ist in Richtung der Phenyl-Seitenketten nur von einem geringen Überlapp zwischen diesem Orbital und dem dreifach entarteten LUMO von C₆₀ und damit einer geringen Oszillatorstärke auszugehen.

Die Anregungsenergien und Oszillatorstärken der einzelnen Absorptionsereignisse sind in Abb. 4.7B für die einzelnen Dimere dargestellt. Hohe Oszillatorstärken sind für C₆₀-Moleküle zu beobachten, deren LUMOs einen hohen Überlapp mit dem auf dem Tetracen-Grundgerüst lokalisierten HOMO aufweisen. Bereits für Moleküle 1 und 2, die sich an den Spitzen des Tetracen-Grundgerüsts befinden, ist die Oszillatorstärke vermindert. Zugleich kommt es aufgrund geringerer Exziton-Bindungsenergien zu einem Anstieg der Anregungsenergien.²⁵ Dies bestätigt die Annahme, dass C₆₀-Moleküle an den Phenyl-Ringen einen vernachlässigbaren Beitrag zur Absorption in den CT-Zustand leisten. Insgesamt kann aufgrund der dichten Verteilung der Absorptionsereignisse in Abb. 4.7B von einem hinreichend guten Sampling des Konformationsraums ausgegangen werden.

Die sich nach Gleichung (4.8) aus den Anregungsereignissen ergebenden Spektren für die einzelnen Dimere sowie das aufsummierte Spektrum sind in Abb. 4.7C gezeigt. Gauß-Fits an die Bandkante ergeben eine Energie für das Absorptionsmaximum von $E_{\max} = (1,90 \pm 0,05)$ eV und eine Verbreiterung von $\sigma_{CT} = (105 \pm 20)$ meV. Die dabei angegebenen Unsicherheiten resultieren aus den Fitparametern und entsprechen somit statistischen Fehlern. Sie repräsentieren nicht die mit der hier beschriebenen Methodik einhergehenden systematischen Fehler.

Es ist zu beachten, dass die Methodik, ähnlich wie die POM, Normalmoden als klassisch behandelt. Entsprechend sind die Verbreiterung und Position der Bandkante um Beiträge hochenergetischer Moden zu korrigieren. Analog zur reduzierten Relaxierungsenergie kann die reduzierte Verbreiterung σ'_{CT} wie folgt definiert werden

$$(\sigma'_{CT})^2 = \sigma_{CT}^2 - 2k_B T (\Lambda_D^{QM} + \Lambda_A^{QM}). \quad (4.9)$$

Λ_A^{QM} und Λ_D^{QM} entsprechen den in Abschnitt 4.3 verwendeten hochenergetischen Beiträgen zur Relaxierungsenergie. Für Rubren ergibt sich damit für die reduzierte Verbreiterung ein Wert von $\sigma'_{CT} = (69 \pm 20)$ meV. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat von 64 meV. Anhand der aus Einzelmolekülrechnungen bestimmten Verbreiterung von $\sigma'_{CT} = 63$ meV wird ersichtlich, dass für dieses Molekül umgebungsinduzierte Deformationsprozesse aufgrund der schützenden Wirkung der peripheren Phenyl-Ringe vernachlässigt werden können.

Ein weiteres Maß für die umgebungsinduzierte Deformation des Moleküls ist die Verschiebung des mittleren Ionisationspotentials im Film $\overline{IP}_{\text{Film}}(T = 300 \text{ K})$ gegenüber dem Ionisationspotential des relaxierten Moleküls in Gasphase IP_{Vak} . $\overline{IP}_{\text{Film}}(T = 300 \text{ K})$ wird dabei in Gasphase auf der Grundlage der Trajektorie des Donators im Cluster berechnet. Das heißt, dass sich die umgebenden C₆₀-Moleküle im Cluster allein auf die Geometrie des Donators auswirken. Für Rubren weicht $\overline{IP}_{\text{Film}}(T = 300 \text{ K})$ nur um -20 meV von IP_{Vak} ab, was ebenfalls auf vernachlässigbare umgebungsinduzierte Deformationen hinweist. Entsprechend erscheint für dieses Molekül die aus Einzelmolekülstudien bestimmte modenaufgelöste Relaxierungsenergie auch im Film als gültig und kann zur Abschätzung von σ_{CT}^{exp} genutzt werden.

²⁵ Die Präsenz eines polarisierbaren Mediums würde die Energiedifferenz in E_{\max} zwischen den unterschiedlichen Molekülpositionen verringern. Weil eine Analyse der Spektren an der niederenergetischen Schulter des Ladungstransferbands erfolgt, sollten diese weiterhin nicht die Resultate beeinflussen.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass auch für C_{60} umgebungsinduzierte Deformationseffekte auftreten können. In der Tat verschiebt sich $\overline{EA}_{\text{Film}}(T = 300 \text{ K})$ gegenüber EA_{Vak} um im Mittel +130 meV.²⁶ Allerdings handelt es sich dabei nicht um einen umgebungsinduzierten Effekt, sondern um einen Temperatureffekt, da sich für die Simulation eines einzelnen C_{60} -Moleküls in Gasphase der gleiche Mittelwert wie im Cluster einstellt. Entsprechende thermische Effekte, die zu einem anderen Strukturminimum führen, verschieben auch E_{max} . Damit sind Simulationen von CT-Zuständen, die auf relaxierten Dimergeometrien basieren, kritisch zu sehen. Gleichzeitig können die genutzten partiellen Relaxierungsenergien von C_{60} nur als Näherungswert gelten, weil sie für das symmetrische Gasphasenminimum bei 0 K bestimmt wurden.

Zur weiteren Untersuchung der Dynamik der C_{60} -Moleküle wurde ein reines, amorphes C_{60} -Cluster bestehend aus 15 Molekülen simuliert. In den konstruierten Akzeptor-Donator-Clustern sind insbesondere die C_{60} -Moleküle von Vakuum umgeben, was eventuell zu einer erhöhten Dynamik dieser und damit einer Überschätzung von σ'_{CT} führt. Die statistische Verteilung von $\overline{EA}_{\text{Film}}(T = 300 \text{ K})$ entlang einer Trajektorie von 30 ps zeigt jedoch keine Unterschiede zwischen der Lage der C_{60} -Moleküle im Cluster (Randbereich vs. Zentrum). Damit kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Inwiefern lässt sich auch eine Abschätzung von E_{max} mit der hier vorgestellten Methode gewinnen? Neben der Verbreiterung σ_{CT} muss auch diese Größe um den Beitrag hochenergetischer Moden korrigiert werden

$$E'_{\text{max}} = E_{\text{max}} - \Lambda_{\text{D}}^{\text{QM}} - \Lambda_{\text{A}}^{\text{QM}}. \quad (4.10)$$

Damit ergibt sich ein Wert von $E'_{\text{max}} = (1,78 \pm 0,05) \text{ eV}$. Dieser liegt um 0,24 eV zum experimentellen Wert von 1,54 eV verschoben. Hierbei ist zu beachten, dass ein Teil des Unterschieds auf die Vernachlässigung von Polarisierungseffekten in der Modellierung zurückgeht [19, 194, 267–269]. Auch fehlende Delokalisierungseffekte können eine Verschiebung bewirken [269]. Für Rubren kann folglich mit der vorgestellten theoretischen Methode $\sigma_{\text{CT}}^{\text{exp}}$ wiedergegeben werden, während E_{max} verschoben vorliegt.

Bereits für Rubren zeigt sich anhand der breiten Verteilung der Anregungszustände bezüglich der Energie und der Oszillatorstärke, dass die Wahl repräsentativer Dimergeometrien als nicht geeignet erscheint, um die CT-Absorption an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche zu charakterisieren. Dabei weist Rubren von den in diesem Kapitel untersuchten Donatoren die insgesamt kleinste Verbreiterung $\sigma_{\text{CT}}^{\text{exp}}$ sowie eine vergleichsweise einfache Orbitalstruktur mit bevorzugten Dimergeometrien auf. Sinnvoll erscheint dabei die hier präsentierte Erweiterung bestehender Modelle um ein MD-basiertes Sampling des Konformationsraums. So könnten Modelle zur expliziten Abschätzung des Polarisationsbeitrags sowie Vergleichsrechnungen für einzelne Snapshots mit aufwändigeren und zugleich genaueren Methoden auch eine verbesserte Beschreibung von E'_{max} ermöglichen.

4.4.2 Systematische Analyse von Donator-Akzeptor-Komplexen: Reproduktion der Energetik der Ladungstransferbandkante

Nachdem mit Rubren ein Material untersucht wurde, dessen Verbreiterung $\sigma_{\text{CT}}^{\text{exp}}$ bereits auf der Grundlage von Einzelmolekülstudien beschrieben werden kann, erfolgt nun die Erweiterung der Anwendung der Methodik auf insgesamt 12 der in Abb. 4.2 dargestellten Donatoren in Kombination

²⁶ Simulation mittels M06-2X/3-21G.

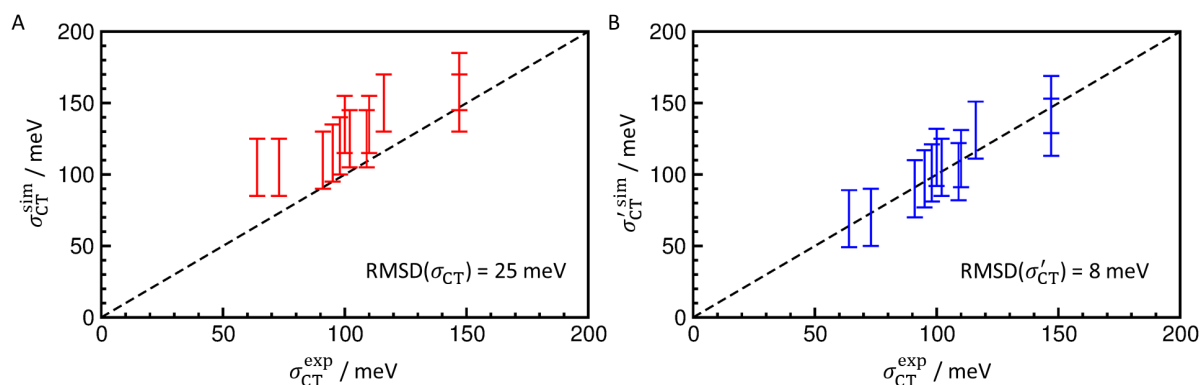


Abb. 4.8. Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands. Die theoretische Analyse erfolgte durch eine Verbindung aus MD-Simulation und TD-DFT-Rechnungen. Alle Werte gelten für Raumtemperatur. (A) σ_{CT} ohne Korrektur quantenmechanischer Moden. (B) σ'_{CT} mit Korrektur quantenmechanischer Moden gemäß Gleichung (4.9). Die angegebenen Fehlerbalken ergeben sich aus der Unsicherheit der Fitparameter. Die experimentellen Werte für σ_{CT} weisen weitestgehend Unsicherheiten von weniger als 1 meV auf und wurden zur besseren Sichtbarkeit nicht dargestellt. Die schwarze gestrichelte Linie dient der besseren Sichtbarkeit.

mit C_{60} .²⁷ Diese Untersuchung adressiert die Beschreibung der Bandkantenverbreiterung σ_{CT} inklusive der Berücksichtigung umgebungsinduzierter Deformationseffekte durch die explizite Simulation der Molekulardynamik und die Berechnung der Anregungszustände.

Die Verbreiterung ohne Korrektur hochenergetischer Moden σ_{CT} ist in Abb. 4.8A dargestellt. Wie zu erwarten ist, werden die experimentellen Werte systematisch überschätzt. Der experimentelle Trend wird jedoch bereits reproduziert. Korrigiert man um den Beitrag hochenergetischer Moden gemäß Gleichung (4.9), so erhält man eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten (Abb. 4.8B). Die *RMSD* beträgt für σ'_{CT} nur 8 meV, obwohl die Donatoren eine recht große strukturelle Vielfalt repräsentieren.

Es erscheint, dass die gewählte Methodik die in Abb. 4.6B gekennzeichneten, materialabhängigen weiteren Verbreiterungseffekte σ_{Rest} in guter Näherung beinhaltet. Abseits der quantitativen Übereinstimmung stellt sich vor allem die Frage nach der Ursache dieser Bandverbreiterung und der guten Beschreibung durch die Methode. Hierfür wird im Folgenden MeO-TPD, für das σ_{Rest} relativ groß ist, näher analysiert. Um den Einfluss umgebungsinduzierter Verbreiterungseffekte zu untersuchen, wurden Cluster mit unterschiedlicher Anzahl an C_{60} -Molekülen konstruiert und analysiert. Abb. 4.9 zeigt die sich dabei ergebenden simulierten Verteilungen des *IP* des Donators (A) und die Absorptionsspektren (B). Es ist bis zu einer Clustergröße von acht C_{60} -Molekülen eine systematische Verschiebung der Verteilung der *IP* als auch der niederenergetischen Bandkante zu höheren Energien zu beobachten. Dies geht mit einer systematischen Vergrößerung von $\overline{IP}_{Film}(T = 300\text{ K})$ einher. Während für ein einzelnes Molekül in Gasphase $\overline{IP}_{Vak}(T = 300\text{ K}) = (6,23 \pm 0,10)\text{ eV}$ gilt, ergibt sich für das Cluster mit acht umgebenden C_{60} -Molekülen $\overline{IP}_{Film}(T = 300\text{ K}) = (6,37 \pm 0,13)\text{ eV}$. Mit der Vergrößerung des umgebenden Clusters geht eine Planarisierung der zentralen Benzidin-Gruppe einher, wie in Abb. 4.10 für ausgewählte Geometrien im Vergleich zur relaxierten Struktur zu sehen ist.

²⁷ Eine Anwendung auf BP18a ist mit der Methodik nicht möglich, weil die entsprechenden Parameter für Bor und Fluor für DFTB-Rechnungen fehlen. Auch eine Simulation von Schwefel-beihaltenden Materialien ist nicht möglich. Hierfür existieren zwar entsprechende Simulationsparameter, allerdings führen diese in C_{60} -Clustern zu einem unphysikalischen Materialverhalten.

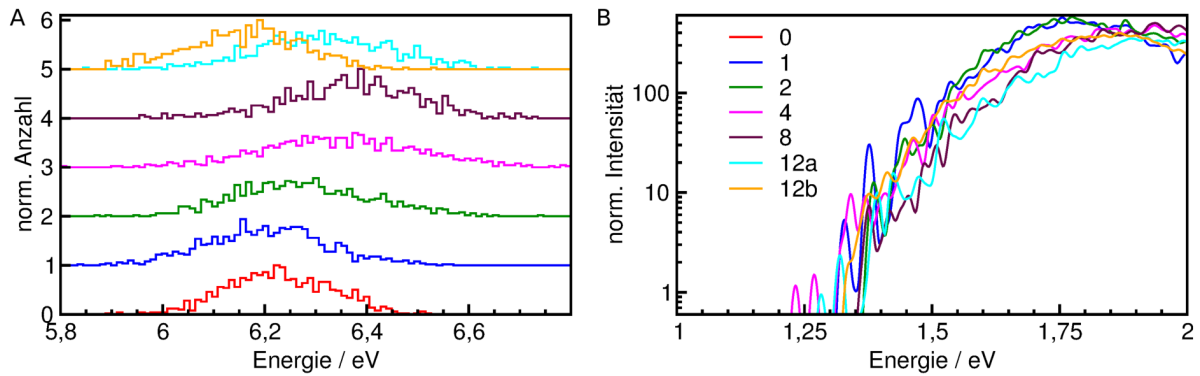


Abb. 4.9. Einfluss umgebungsinduzierter Deformation auf die Energetik von MeO-TPD. (A) Verbreiterung des IP von MeO-TPD unter Variation der Anzahl umgebender C_{60} -Moleküle. Berechnungen des IP wurden in Gasphase durchgeführt, sodass sich die C_{60} -Moleküle ausschließlich auf die Konformation des Donators auswirken. Die Verteilungen sind zur besseren Sichtbarkeit entlang der y-Achse verschoben. (B) Absorptionsspektren unter Variation der Anzahl umgebender C_{60} -Moleküle. Für die Cluster mit 12 C_{60} -Molekülen wurden Simulationen mit zwei unterschiedlichen Ausgangsgeometrien durchgeführt (12a und 12b). Die Legende in (B) gilt auch für die Verteilungen in (A).

Für Cluster mit 12 C_{60} -Molekülen wurden Simulationen mit zwei unterschiedlichen Ausgangsgeometrien durchgeführt. Die resultierenden Verteilungen von IP sind im Mittel um 170 meV voneinander verschoben, was sich auch in einem leicht verschobenen Absorptionsspektrum in Abb. 4.9B niederschlägt. Die Verschiebung von E'_{\max} liegt mit 30 meV innerhalb der Unsicherheit der Methode von 50 meV. Diese Beobachtung zeigt, dass sich unterschiedliche lokale Geometrieminima in den Simulationen der Donatoren als Folge der umgebenden C_{60} -Moleküle einstellen können. In beiden Strukturen liegt eine weitestgehend planarisierte Benzidin-Gruppe vor. Die Trajektorien unterscheiden sich vor allem in den Diederwinkeln der peripheren Methoxyphenyl-Gruppen gegenüber der Benzidin-Gruppe, wie in Abb. 4.10 ersichtlich ist. Während für Struktur 12a die Methoxyphenyl-Gruppen gegensätzlich zueinander stehen und so bei Betrachtung entlang der Längsachse ein Kreuz bilden, liegen diese für Struktur 12b näherungsweise parallel zueinander. Letztere Konformation zeigt sich auch für die Trajektorie mit einer Clustergröße von acht C_{60} -Molekülen. Die reduzierte Verbreiterung σ'_{CT} kann ab dieser Clustergröße als konvergiert angesehen werden, weil sie unabhängig von der Konformation des Donators innerhalb der Unsicherheit der Methodik von 20 meV variiert. Entsprechend scheinen derartige lokale Minima vor allem zu einer Verbreiterung des gesamten CT-Bands zu führen. In der Tat wurden experimentell für mehrere Donatoren Plateaus in der CT-Absorption gemessen. Ein Beispiel liefert die in Abb. 4.3 gezeigte EQE für m-MTDATA.

Diese Effekte können nicht durch Einzelmolekülstudien abgedeckt werden. Das heißt zugleich, dass die Gültigkeit der anhand von Einzelmolekülstudien bestimmten reduzierten Relaxierungsenergien im Film kritisch zu sehen ist. Insbesondere Beiträge niederenergetischer Moden, wie Schwingungen von Diederwinkeln, werden durch die Deformation des Moleküls beeinflusst. Damit könnte σ_{Rest} auch zu einem gewissen Anteil auf zusätzliche thermisch angeregte Verbreiterungseffekte durch eine Vergrößerung von Λ'_{DA} zurückgeführt werden. Das heißt, dass umgebungsinduzierte Deformationen zu Veränderungen der Elektron-Phonon-Kopplungen führen. Zusätzlich kann es zu temperaturabhängigen anharmonischen Beiträgen kommen.

Für TAPC sind die Beiträge von σ_{Rest} und $\sqrt{2k_B T \Lambda'_{DA}}$ nahezu identisch (Abb. 4.6B). Temperaturabhängige EQE-Messungen zeigen ein dominant lineares Verhalten von σ_{CT}^2 mit der Temperatur, was diese Hypothese unterstützt [10]. Für dieses Molekül ändert sich durch die umgebenden C_{60} -Moleküle vor allem die Orientierung der zentralen Ringstrukturen zueinander.

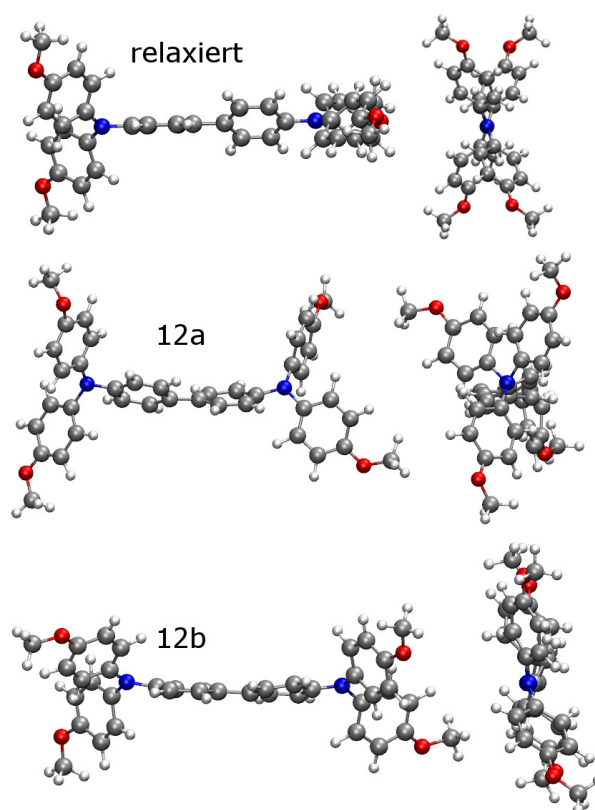


Abb. 4.10. Strukturelle Deformation von MeO-TPD durch umgebende C_{60} -Moleküle. Die Strukturen wurden aus den MD-Simulation mit 12 C_{60} -Molekülen extrahiert (12a und 12b). Sie können aufgrund der starken Strukturvariation entlang der Trajektorien nur bedingt als repräsentativ angesehen werden.

Entsprechend dieser Resultate führen umgebungsinduzierte Deformationen zu einer erhöhten Verbreiterung σ'_{CT} . Damit sollten sie für Solarzellenanwendungen durch ein geeignetes Moleküldesign vermindert werden, während sie für Anwendungen in Nahinfrarotdetektoren zu einer Verbreiterung des spektralen Bereichs genutzt werden können. Als Vorbild für verminderte Effekte kann neben Rubren zum Beispiel DMFL-NPD dienen. Dieses Molekül weist sowohl ein versteiftes molekulares Grundgerüst auf, als auch Methyl-Gruppen an Grundgerüst und peripheren Gruppen, die den Abstand zu den umgebenden C_{60} -Molekülen erhöhen. Dadurch ähneln sich die relaxierte Molekülgeometrie in Gasphase und die equilibrierte Struktur im Cluster. Damit unterscheidet sich dieses Molekül vom Verhalten von MeO-TPD und BF-DPB, die in ihrer Molekülgestalt Ähnlichkeiten aufweisen.

Es sei bezogen auf die Simulationen unter Variation der Clustergröße auch angemerkt, dass die Verbreiterung von $\overline{IP}_{\text{Film}}(T = 300 \text{ K})$ und folglich auch σ'_{CT} für Umgebungen von bis zu vier C_{60} -Molekülen systematisch zunimmt. Für acht und zwölf umgebende C_{60} -Moleküle sinkt die Verbreiterung wieder. So erscheint die Systemgröße von acht Molekülen – auch unter Berücksichtigung der notwendigen Rechenressourcen – am geeignetsten. Alle Cluster sind damit von Vakuum umgeben. Auch wenn dies für die C_{60} -Moleküle zu keiner signifikanten gesteigerten Dynamik führt, kann es zu einer Überschätzung der molekularen Dynamik des Donators kommen. Dies würde zu einer materialabhängigen systematischen Überschätzung von σ'_{CT} führen. Ebenso verringert sich σ'_{CT} durch die Wahl eines kleineren Cutoffs für niederenergetische Moden. Dies kann die quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment erklären, obwohl weitere Verbreiterungseffekte, wie eine Relaxierung der

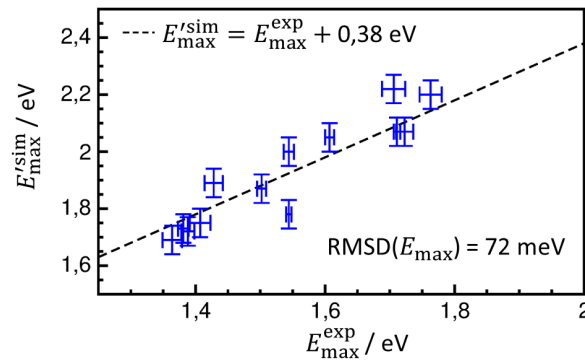


Abb. 4.11. Position des niederenergetischen CT-Absorptionsmaximums E'_{\max} . Vergleich zwischen Experiment und simulierten Werten. Die systematische Überschätzung experimenteller Werte kann näherungsweise durch eine empirische Korrektur ausgeglichen werden. Die schwarze gestrichelte Linie dient der besseren Sichtbarkeit. Die angegebenen Fehlerbalken ergeben sich aus der Unsicherheit der Fitparameter.

Polarisationsumgebung bei Entstehung des CT-Zustands oder Beiträge durch Nullpunktschwingungen und Schwankungen in der Orbitaldelokalisation, in der Simulation vernachlässigt werden [19, 269].

Abschließend stellt sich die Frage nach der Beschreibung der Position des Absorptionsmaximums der niederenergetischen CT-Bandkante, beschrieben durch E'_{\max} , auf der Grundlage der MD-basierten Methodik. Für Rubren wurde bereits eine Abweichung von 0,23 eV im Vergleich zum Experiment festgestellt. Es zeigt sich unter Analyse weiterer Donatoren in Abb. 4.11, dass der experimentelle Trend für die Anregungsenergien reproduziert wird. Unter Berücksichtigung einer systematischen Verschiebung der simulierten Werte um -0,38 eV erlaubt die Methode eine quantitative Vorhersage mit einer *RMSD* von 72 meV. Größte Abweichungen vom experimentellen Ergebnis ergeben sich für TCTA und Rubren.

Die empirische Verschiebung resultiert unter anderem aus einer Vernachlässigung von Polarisations- und Delokalisationseffekten in der Simulation [19, 194, 267–269].²⁸ So werden TD-DFT Rechnungen für Dimere im Vakuum durchgeführt. Durch die unterschiedliche Größe der Donatoren ist hierbei über eine Variation des ionischen Radius r_{Ion} von einer materialabhängigen Verschiebung auszugehen. Sen *et al.* diskutieren zudem, dass die einzelnen Anregungszustände unterschiedlich auf die polarisierbare Umgebung reagieren, was die Bestimmung quantitativ verlässlicher Polarisationskorrekturen erschwert [267]. Darüber hinaus wurde bereits gezeigt, dass gegebenenfalls innerhalb der Simulation lokale Geometrieminima im Film analysiert werden, die nicht die experimentelle niederenergetische Schulter des CT-Bands bestimmen, sondern sich innerhalb des breiten experimentellen CT-Bands befinden.

Zusätzlich kann eine systematische Abweichung aus dem gewählten TD-DFT-Ansatz resultieren (eventuell auch durch den relativ kleinen Basissatz) [101, 195, 197]. Folglich ist für ein anderes Austausch-Korrelations-Funktional oder für einen anderen Basissatz von einer anderen empirischen Verschiebung auszugehen [6, 101, 166, 195, 267]. Unter Berücksichtigung einer solchen Verschiebung bietet die MD-basierte Methode aber trotz der Variation in den Donatormaterialien eine vergleichsweise gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

²⁸ Delokalisationseffekte würden zudem zu einer Reduktion der Relaxierungsenergie führen [82].

4.4.3 Zusammenfassende Beurteilung der Molekülclustersimulationen

Theoretische Studien zur Energetik des CT-Bands stützen sich meist auf eine Untersuchung exemplarischer relaxierter oder equilibrierter Strukturen. Die Verteilung der Absorptionszustände für unterschiedliche Rubren:C₆₀-Dimere und unterschiedliche Snapshots in Abb. 4.7B zeigt, dass perspektivisch ein explizites Sampling über den Konformationsraum ein realistisches Abbild des CT-Bands liefern kann.

Die vorgestellte MD-basierte Methode bietet einen ersten Schritt in diese Richtung. Sie liefert bereits gute Übereinstimmungen mit experimentellen Resultaten sowohl für die Verbreiterung als auch, unter Verwendung einer empirischen Verschiebung, für die Lage der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands. Exemplarische Rechnungen auf der Basis ausgewählter Strukturen mit post-HF-Methoden könnten in Kombination mit elektrostatischen Korrekturen helfen, die Größe der empirischen Verschiebung zu bestimmen. Beide Komponenten sind sowohl material- als auch dimerabhängig, sodass durch entsprechende Berechnungen eine weitere Verbesserung der Genauigkeit der MD-basierten Methode erzielt werden kann.

Zudem ist anzumerken, dass weitere Strukturminima mit veränderter umgebungsinduzierter Deformation existieren. Experimentelle Werte werden aus einem Fit an der niederenergetischen Bandkante extrahiert. Dies entspricht einer Analyse der Struktur mit dem kleinsten mittleren Ionisationspotential des Donators. Innerhalb der Simulation ist nicht gewährleistet, dass es sich um diese Struktur handelt. Erste Resultate geben Indizien dafür, dass sich dieser Effekt vernachlässigbar auf die Verbreiterung der niederenergetischen Bandkante auswirkt, aber zu einer Verschiebung des simulierten CT-Bands hin zu höheren Energien führt. Weitere Einblicke können systematische Studien mit unterschiedlichen Startgeometrien der Cluster liefern.

Eine weitere Verbesserung der Genauigkeit der Methodik kann durch eine Vergrößerung der C₆₀-Umgebung als auch durch eine Verlängerung der Simulationszeiten erzielt werden. Damit erscheint auch eine relative Vorhersage der Absorptionskoeffizienten der CT-Absorption für möglich.

Eine weitere Limitation stellt die Berechnung der Anregungszustände auf der Grundlage molekularer Dimere dar. So ist die Annahme stark lokalisierter CT-Zustände nicht belegt. Stattdessen existieren experimentelle Belege für delokalisierte CT-Zustände [67]. TD-DFT Simulationen unter Verwendung größerer Cluster können die Genauigkeit der präsentierten Methode weiter erhöhen. Durch die Vergrößerung der Strukturen und die Notwendigkeit der Analyse von mindestens $3N_{C60}$ Anregungszuständen führt dies jedoch zu einer deutlichen Vergrößerung der notwendigen Rechenressourcen.

Auch ohne diese potentiellen Weiterentwicklungen der MD-basierten Methode konnten Erkenntnisse hinsichtlich der Phänomene an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche gewonnen werden. Die experimentelle Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands kann mit einer *RMSD* von 8 meV durch im Film erhöhte thermisch-angeregte Deformationseffekte beschrieben werden. So führt die umgebungsinduzierte Deformation der Moleküle zu einer Veränderung der Elektron-Phonon-Kopplungen und zu zusätzlichen anharmonischen Beiträgen. Hieran sollten sich Studien zur Bestimmung der Elektron-Phonon-Kopplungen im Film anschließen [39].

Relaxierungseffekte der Umgebung, Nullpunktschwingungseffekte und Variationen in der Polarisationsumgebung der Moleküle scheinen die Verbreiterung der niederenergetischen Bandkante innerhalb der Unsicherheit der Methode nicht entscheidend zu beeinflussen. Allerdings gelten diese Beobachtungen für die besonderen Morphologien der Filme mit Donatoren, die als gelöst in

einer C₆₀-Matrix angesehen werden können. Zukünftige Studien sollten sich entsprechend auch Donator-Akzeptor-Blends mit ausgeglicheneren Mischungsverhältnissen widmen. Dabei erscheint die Konstruktion repräsentativer Cluster allerdings als deutlich anspruchsvoller. Damit weist die MD-basierte Methodik einen neuen Weg zur theoretischen Charakterisierung von CT-Absorption an Donator-Akzeptor-Grenzflächen.

4.5 Zusammenfassung: Kontrolle molekularer Deformationsprozesse an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche

Das Kapitel begann mit den Worten David Joseph Bohm's: „Man darf die Dinge nicht so sehen, als wären sie fest, sondern muss sie in Bewegung und in wechselseitiger Verbindung zueinander sehen.“ In der Tat beschreibt dies treffend die diskutierten Resultate. Einzelmolekülstudien können nur die Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands für kompakte Moleküle, wie Rubren oder DMFL-NPD, beschreiben, weil diese durch die umgebenden Moleküle geringfügig abweichend von der Gasphasengeometrie verformt werden.

Je ausgedehnter die Strukturen der Donatoren sind, desto stärker tragen zusätzliche umgebungsinduzierte Beiträge zur Verbreiterung bei. Zusätzlich kann eine Bandverschiebung beobachtet werden. Was sich für MeO-TPD in mehreren, umgebungsinduzierten lokalen Geometrieminima zeigt, kann möglicherweise für eine Erhöhung von E_{CT} ausgenutzt werden. Dies könnte zu verbesserten Solarzellen führen. Das Donatordesign müsste darauf abzielen, dass das Molekül ein globales, umgebungsinduziertes Geometrieminimum mit erhöhtem $\overline{IP}_{\text{Film}}(T = 300 \text{ K})$ ausbildet.

Für organische Nahinfrarotdetektoren kann ein entgegengesetztes Design vielversprechend sein. Diese Bauelemente erfordern zudem ein möglichst breites CT-Absorptionsband und damit Donatoren mit vielfältigen lokalen, umgebungsinduzierten Geometrieminima. Zur weiteren Untersuchung dieser Phänomene wurde mit der MD-basierten Methode zur Simulation von CT-Absorption eine Grundlage geschaffen, obgleich vielfältige weitere Studien und Weiterentwicklungen nötig sind.

Für die in diesem Kapitel untersuchten Strukturen dominieren thermisch-angeregte Verbreiterungseffekte. Dies ist in Übereinstimmung mit temperaturabhängigen Messungen für ausgewählte Donatoren in Verbindung mit C₆₀ [10]. Zur Reduktion dieser Beiträge für verbesserte Solarzellen lassen sich aus den Resultaten Designvorschläge ableiten. Eine Verringerung der reduzierten intramolekularen Relaxierungsenergie des Donators Λ'_D kann unter anderem auf der Grundlage der in Abschnitt 3.3 für BODIPYs formulierten Designstrategien realisiert werden. Dies beinhaltet zum Beispiel die Versteifung peripherer funktioneller Gruppen. Es ist auf der Grundlage der hier präsentierten Resultate anzunehmen, dass dies auch zu einer Reduktion der umgebungsinduzierten Deformation an diesen Gruppen führt und die Bandverbreiterung zusätzlich vermindert. Auch die Anbringung abstandsvergrößernder Seitengruppen, wie zum Beispiel Methylgruppen, könnte zu einer Verminderung umgebungsinduzierter Deformationen führen.

Für übliche Blends basierend auf Polymermaterialien und/oder niedermassigen Molekülen mit ausgeglicheneren Mischungsverhältnissen zeigen Experimente einen stärkeren Einfluss statischer Unordnung [208, 275]. Dabei handelt es sich um temperaturunabhängige Verbreiterungseffekte, die aus einer Vielzahl lokaler energetischer Minima resultieren. Für die hier diskutierten Strukturen mit einer kleinen Fraktion des Donatormaterials scheinen lokale, umgebungsabhängige Minima eher diskrete Zustände zu definieren, die nicht zu einer Verbreiterung der niederenergetischen Bandkante sondern zu einer Plateaubildung beitragen. Darauf deuten Resultate für MeO-TPD hin.

Mit C_{60} als umgebendes Akzeptormaterial kann von isotropen Polarisierungseffekten ausgegangen werden.

Im Gegensatz hierzu können für Blends mit ausgeglicheneren Mischungsverhältnissen oder alternativen Akzeptormaterialien Dipol- und Quadrupoleffekte zu einer feingliedrigeren Energielandschaft an der Donator-Akzeptor-Grenzfläche führen [85]. Damit würde sich die statische Unordnung nicht auf umgebungsinduzierte Deformationen, die vergleichbar zu den Effekten in den hier untersuchten Strukturen sein sollten, sondern auf elektrostatische Effekte beziehen.

Weitere Erkenntnisse zu den Verbreiterungseffekten können Studien mit Nicht-Fulleren-Akzeptoren liefern. Zum Beispiel weist das Akzeptormaterial IEICO ein ausgeprägtes Quadrupolmoment auf und sollte auch in Verbindung mit geringen Fraktionen von Donatoren zu einer Zunahme statischer Unordnung im Vergleich zu den C_{60} -Strukturen führen [48]. Die Herausforderung besteht dabei in der geeigneten Materialwahl, sodass weiterhin ein ausgeprägtes CT-Band durch sensitive *EQE*-Messungen quantitativ auswertbar ist.

Insgesamt stellt sich die Frage nach der Übertragbarkeit der hier präsentierten Methodik auf Blends mit ausgeglichenem Mischungsverhältnis. Einen Zugang zu derartigen Studien liefert die im folgenden Kapitel präsentierte Methode zur Konstruktion polykristalliner Strukturen. Damit geht der Übergang von Studien molekularer Cluster, wie in diesem Kapitel, zu Simulationen übergeordneter Strukturen einher.

Abseits dieser Perspektiven zur qualitativen und quantitativen Beschreibung dieser Effekte zeigen die Resultate ebenfalls auf, dass die Definition der Relaxierungsenergie auf der Basis des Hochtemperaturgrenzfalls bei Raumtemperatur nicht gültig ist. Wie im Abgleich zwischen theoretischen und experimentellen Studien der CT-Absorption deutlich wurde, sind bei Raumtemperatur die Beiträge hochenergetischer Moden als quantenmechanisch zu behandeln. Somit tragen nur Moden mit $\hbar\omega < 125$ meV zur Relaxierungsenergie bei. Der hierbei angewandte Trennwert hat sich in der Anwendung hinsichtlich der Experimente bewährt, muss aber im Rahmen weiterer Untersuchungen konkretisiert werden.

Die Definition der reduzierten Relaxierungsenergie hinterfragt zugleich die Gültigkeit der Marcus-Ratengleichung zur Simulation von Ladungstransport bei Raumtemperatur, was in Abschnitt 5.3 für Elektronentransport in C_{60} -Strukturen diskutiert wird. Zwar konnten diverse Donatoren identifiziert werden, deren Beiträge zur Relaxierungsenergie bei Raumtemperatur zu mindestens 80 % aus niederenergetischen Moden resultieren (z. B. m-MTDATA, TAPC oder Spiro-MeO-TPD), allerdings findet die Marcus-Ratengleichung in der Literatur vielzählig Anwendung für kleine, relativ planare Moleküle, für die eher eine dominante Kopplung an hochenergetische Moden zu vermuten ist [39, 204].

Durch das in diesem Kapitel angewandte hierarchische Vorgehen bei der Simulation der Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands konnte ein systematisches Verständnis über die zugrunde liegenden intra- und intermolekularen Effekte gewonnen werden, sodass die experimentellen Resultate auf molekulare Eigenschaften zurückgeführt werden können. Im folgenden Kapitel erfolgt die Erweiterung der Materialsimulationen auf repräsentative Filmausschnitte bestehend aus mehreren tausend Molekülen.

5 Polykristalline Filmausschnitte für systematische Ladungstransportstudien

„Verbindet die Extreme, so habt ihr die wahre Mitte.“

Friedrich von Schlegel (1772 - 1829)

Wechselwirkungen einzelner Moleküle größer gedacht im komplexen Wechselspiel mit äußeren Faktoren: Das ergibt die Morphologie des Films. Und so vielfältig eben dieses Wechselspiel aussehen kann, so divers gestalten sich auch die Strukturen – außer bisher in der Simulation organischer Halbleiter. Theoretische Studien untersuchen weitestgehend die extremen Grenzfälle amorpher und kristalliner Strukturen. In diesem Kapitel wird eine Methode eingeführt, die eine graduelle Steigerung der Kristallinität von amorph über polykristallin bis hin zum Einkristall zulässt und damit die Grenzfälle kontinuierlich miteinander verbindet. Kombiniert mit Einzelmolekülstudien und Clusteranalysen wird auf diese Weise eine Grundlage für systematische Ladungstransportstudien und Filmanalysen geschaffen.

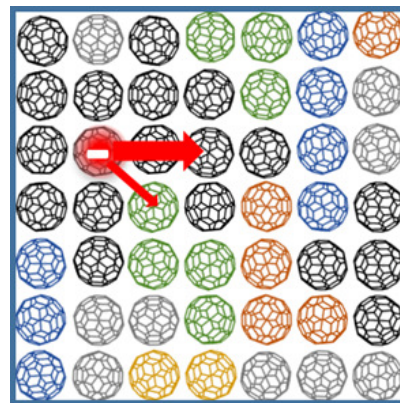


Abb. 5.1. Elektronentransfer in polykristallinen C_{60} -Strukturen: gut im Kristallit, blockiert an Korngrenzen.

5.1 Einführung: Theoretische Beschreibung repräsentativer organischer Filmausschnitte

Um Ladungstransport in organischen Filmen zu verstehen, müssen Erkenntnisse aus Einzelmolekülstudien mit denen aus Clusteranalysen und Filmsimulationen verbunden werden [31, 207, 276]. Einzelmoleküleigenschaften, wie die Lage der Energieniveaus in Gasphase, die elektrostatischen Eigenschaften oder die Elektron-Phonon-Kopplungen, beeinflussen die Ladungsträgermobilität ebenso wie der Orbitalüberlapp zwischen benachbarten Molekülen. Wie diese Materialeigenschaften konkret das Transportverhalten und damit die Effizienz des Bauelements bestimmen, hängt sensibel von der Morphologie des Films ab [31, 63, 76, 83, 85, 277].

Am einfachsten gestaltet sich die Beschreibung von Einkristallen. Diese können aufgrund eines hohen Orbitalüberlapps sowie geringer energetischer Ordnung vergleichsweise hohe Mobilitäten und bandartigen Ladungstransport aufweisen [278–281]. Das Transportverhalten wird dabei vom Verhältnis aus Elektron-Phonon-Kopplung als Einzelmoleküleigenschaft und Orbitalüberlapp als intermolekulare Größe bestimmt. Die Simulation des Ladungstransports kann auf der Basis der Eigenschaften der Einheitszelle erfolgen [1, 7, 80]. Die dafür nötigen Strukturdaten liefern entweder Experimente oder Algorithmen zur Bestimmung der Kristallstruktur [204, 282]. Die Simulation des Ladungstransports im Film ergibt sich dann aus der periodischen Fortsetzung der Einheitszelle. Weil thermische Effekte auch in Einkristallen zu Verschiebungen der Moleküle von ihren Gitterpunkten führen, kommt es zur Anwendung von Unordnungsmodellen oder zur expliziten Simulation repräsentativer Filmausschnitte durch Molekularmechanikmethoden [1, 39, 84]. Diese Methoden sind vergleichsweise etabliert und können auf der Grundlage systematischer Studien zu Designregeln für organische Halbleiter führen [39].

Die Relevanz der daraus gewonnenen Designregeln für organische Bauelemente ist jedoch begrenzt, weil hochgeordnete Filme in der Anwendung mehrere Defizite aufweisen. So zeigen sie nicht selten eine hohe Richtungsabhängigkeit des Ladungstransports [1, 80, 280]. Dadurch kommt es zu hohen Rekombinationsraten sowie Injektionsbarrieren an Grenzflächen, wenn die Moleküle nicht in optimaler Richtung orientiert sind [86, 283]. Zudem weisen hochgeordnete Filme hohe Oberflächenrauigkeiten auf, was zu Kurzschlüssen an Grenzflächen führen kann [76].

Dem entgegengesetzt ist auch die Anwendung amorpher Filme nicht vielversprechend. Diese lassen sich zwar vergleichsweise einfach herstellen und weisen isotrope Eigenschaften auf, allerdings führen eine hohe energetische Unordnung sowie ein deutlich geringerer Orbitalüberlapp zwischen benachbarten Molekülen zu Mobilitäten, die mehrere Größenordnungen kleiner sind als im Einkristall [192, 207, 276, 284]. Trotz der begrenzten Anwendung derartiger Filme, gibt es Modelle zur Beschreibung ihrer Transporteigenschaften. Repräsentative Filmausschnitte werden mit der Methode der simulierten Abkühlung (aus dem Englischen: *simulated annealing*) oder unter Verwendung statistischer Modelle bestimmt [207, 276, 285].

Organische elektronische Bauelemente nutzen vor allem polykristalline Filmmorphologien, die einen Kompromiss aus Transporteigenschaften und Oberflächenrauigkeit bzw. Verarbeitung darstellen. Die Durchführung von Transportstudien an derartigen Strukturen ist bisher nur begrenzt möglich. Dies liegt zum einen an der anspruchsvollen Konstruktion repräsentativer polykristalliner Strukturen. Park *et al.* haben ein effektives Modell zur Behandlung von Korngrenzen bei der Simulation von Ladungstransport in polykristallinen Dünnschichtstrukturen entwickelt [277]. Dabei erfolgt die Transportsimulation auf der Grundlage perfekter Kristallstrukturen. Anschließend findet eine Korrektur der Mobilität unter Verwendung experimenteller Daten aus Rasterkraftmikroskopie-Messungen statt. Auf diese Weise wird die Konstruktion polykristalliner Filmausschnitte umgangen, wodurch das Modell nur bedingt ein Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zulässt. Zugang zur Bildung polykristalliner Morphologien – auch unter Berücksichtigung von Substrat- und Prozesseffekten – bietet die Simulation des Aufdampfprozesses [90]. Diese Methode ist, bezogen auf die nötigen Rechenressourcen, jedoch aufwändig. Zudem konnten selbst für hohe Substrattemperaturen nur Kristallite von wenigen Nanometern Ausdehnung erzeugt werden, was sich von experimentellen Größenordnungen unterscheidet. Zum anderen ist eine explizite Bestimmung der Transportparameter für eine systematische Studie unter Variation der mittleren Kristallitgröße polykristalliner Strukturen zu aufwändig. Entsprechend ist es notwendig, effektive Modelle, wie von Kwiatkowski *et al.* für polykristallines C₆₀, zu entwickeln [90].

Ziel dieses Kapitels ist es, einen Wachstumsalgorithmus zu entwickeln und zu erproben, welcher die Konstruktion wohldefinierter polykristalliner Strukturen für beliebige Moleküle ermöglicht. Wohldefiniert heißt in diesem Fall, dass Korngrößen innerhalb einer Struktur weitestgehend einheitlich sind und mit Hilfe der Inputparameter gezielt variiert werden können. Des Weiteren sollten die Kristallite durch amorphe Zwischenbereiche ohne künstliche strukturelle Lücken zwischen den Molekülen miteinander verbunden sein. Zur Verbesserung der Anwendbarkeit werden die für die Konstruktion notwendigen Informationen auf ein Minimum reduziert, um eine breitgefächerte, systematische Simulation molekularer organischer Materialien zu ermöglichen. Die allgemeine Funktionsweise des Algorithmus wird in Abschnitt 5.2 erläutert.

In den folgenden Abschnitten werden Anpassungen und Anwendungen auf unterschiedliche Materialien präsentiert. Abschnitt 5.3 widmet sich der Anwendung auf sphärische Moleküle am Beispiel von C₆₀. Unter Verwendung der erzeugten polykristallinen Strukturen erfolgt eine systematische Parametrisierung der Transportparameter und eine Analyse des Elektronentransports. Dabei wird das von Kwiatkowski *et al.* genutzte Modell überprüft und erweitert [90]. In Abschnitt 5.4 wird

der Algorithmus auf nicht-sphärische Moleküle am Beispiel von Pentacen angewandt. Abschnitte 5.5 und 5.6 thematisieren eine Verallgemeinerung des Algorithmus für n-dotierte C_{60} -Strukturen und Pentacen: C_{60} -Blends. Das Kapitel schließt in Abschnitt 5.7 mit einer zusammenfassenden Beurteilung der Konstruktion und Analyse polykristalliner Filmmorphologien.

5.2 Allgemeine Funktionsweise des Wachstumsalgorithmus

Im Folgenden wird die Funktionsweise des Wachstumsalgorithmus der Einfachheit halber für einen einzelnen Kristallit in 2D präsentiert. Abb. 5.2 zeigt einen exemplarischen Ablauf. Grundlage für die Konstruktion des Kristallits stellen die Gittervektoren und Positionen der Basismoleküle dar. Im Gegensatz zur periodischen Fortführung der Einheitszelle, wie bei der Konstruktion von Einkristallen, wächst der Kristallit schrittweise von innen nach außen. Die Kristalleigenschaften werden genutzt, um die *Umgebung* eines Moleküls zu definieren. Diese beinhaltet den Satz an N_{nn} nächsten Nachbarn, deren relative Lage zum betrachteten Molekül entsprechend der Gittervektoren sowie deren Orientierung um ihren Schwerpunkt im Sinne unterschiedlicher Basismoleküle.

Als weiterer Inputparameter dient die Kantenlänge des kubischen repräsentativen Filmausschnitts l . Die Erzeugung der Struktur erfolgt unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen. Dies ist von Bedeutung, um die Strukturen für Ladungstransportstudien zu nutzen, die eine noch größere Strukturgröße erfordern.

Im ersten Schritt des Wachstumsalgorithmus wird das erste Molekül des Kristallits auf einer beliebigen Position innerhalb der kubischen Box platziert. Dieses Molekül stellt das Zentrum des Kristallits dar, weil die nachfolgenden Wachstumsschritte zu einem weitgehend gleichmäßigen Wachstum nach außen führen. In Abb. 5.2A wurde das erste Molekül auf einer beliebigen Position platziert (gelbes Kästchen). Zugleich ist die Umgebung dieses Moleküls mit Hilfe gestrichelter Kästchen dargestellt. Diese umfasst im Beispiel $N_{nn} = 4$ nächste Nachbarn auf den Positionen $(\pm a | 0)$ sowie $(0 | \pm a)$, wobei a dem intermolekularen Abstand entspricht. Aus Gründen der Einfachheit ist die Orientierung der Moleküle um ihren Schwerpunkt jeweils identisch, das heißt, dass die Basis der Kristallstruktur ein Molekül beinhaltet. Die Orientierung des Kristallits wird im Algorithmus über eine willkürliche Achse und einen willkürlichen Rotationswinkel festgelegt. Im Beispiel beträgt der Rotationswinkel 0° .

Anschließend wächst der Kristallit in *Wachstumszyklen* unter Verwendung der Umgebung. Dies gewährleistet die systematische Überprüfung, ob Moleküle der Umgebung angelagert werden. Jeder Wachstumszyklus erfolgt in festgelegter Reihenfolge: Im Beispiel wird zuerst die Position bei $(0 | +a)$ überprüft (Abb. 5.2B), anschließend überprüft der Algorithmus entgegen dem Uhrzeigersinn die weiteren Moleküle der Umgebung. Damit besteht jeder Wachstumszyklus aus N_{nn} *Wachstumsschritten*, in denen Anlagerung für jeweils ein Element der Umgebung überprüft wird. Für Kristallwachstum müssen stets zwei Bedingungen erfüllt sein: (i) das *Wachstumskriterium* und (ii) das *Überlappkriterium*.

Das Wachstumskriterium ermöglicht die indirekte Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen und erlaubt zugleich die Realisierung unterschiedlicher Formen von Kristalliten. Dies geschieht unter Nutzung empirischer Wachstumswahrscheinlichkeiten p_i . Diese können gegebenenfalls basierend auf quantenchemischen Rechnungen auf die intermolekularen Wechselwirkungen angepasst werden. Unter Nutzung gleichverteilter Zufallszahlen $0 < \tilde{p} < 1$ wird während des Wachstumsschritts die Bedingung $\tilde{p} < p_i$ auf Gültigkeit überprüft.

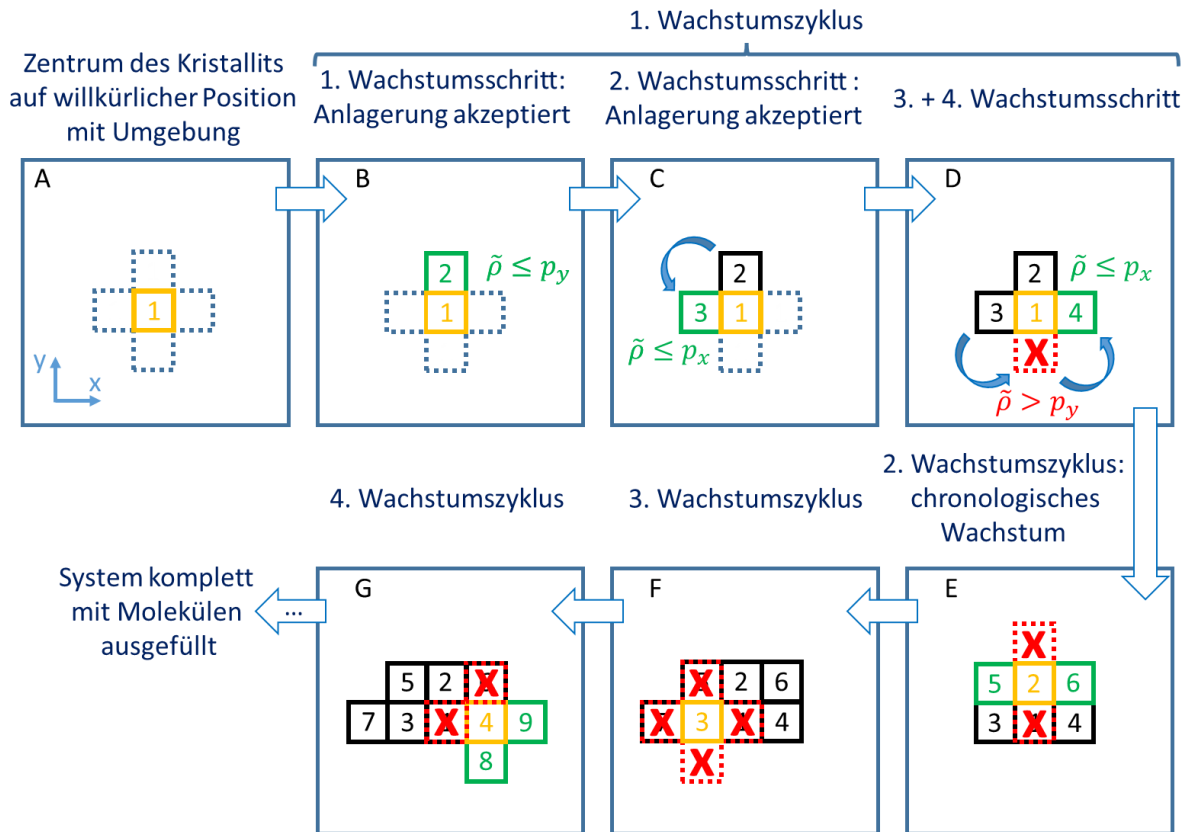


Abb. 5.2. Schematische Darstellung einer Abfolge des Wachstumsalgorithmus in 2D. Das herausgegriffene Molekül, an dem die Anlagerung weiterer Moleküle erfolgt, ist gelb markiert. Die Umgebung des Moleküls ist in blau durch gestrichelte Linien dargestellt. Erfolgt eine Anlagerung, so ist der nächste Nachbar grün, andernfalls rot hervorgehoben. Bereits angelagerte Moleküle sind schwarz.

Das Überlappkriterium gewährleistet, dass sich die einzelnen Moleküle nicht überlappen beziehungsweise zu nah aneinander liegen. Abhängig von der Gestalt der Moleküle kann dies unterschiedlich realisiert werden, wie in den folgenden Abschnitten diskutiert wird. Das Überlappkriterium erfüllt nicht nur den Zweck, das Ineinanderwachsen unterschiedlicher Kristallite zu verhindern, sondern auch dass dies innerhalb eines Kristallits nicht geschieht. Der Wachstumsalgorithmus verfügt über kein Gedächtnis: Die einzelnen Moleküle kennen ihre Nachbarn nicht und der Wachstumszyklus überprüft auch bereits belegte Positionen. Dies gewährleistet die Konstruktion kompakter Kristallite trotz der Implementierung des Wachstumskriteriums.

Sind sowohl das Überlappkriterium als auch das Wachstumskriterium für ein Molekül der Umgebung erfüllt, wird an der entsprechenden Position innerhalb des Wachstumsschrittes ein Molekül platziert. Ansonsten wird die Position ausgelassen und der nächste Wachstumsschritt im Wachstumszyklus startet.

Im Beispiel in Abb. 5.2 sei Wachstum in x -Richtung energetisch günstiger als in y -Richtung. Dies wird berücksichtigt über $p_x = 1$, das heißt, dass Wachstum in x -Richtung immer erfolgt, wenn auch das Überlappkriterium erfüllt ist, und $p_y < 1$. In Abb. 5.2B sind beide Kriterien erfüllt, sodass das zweite Molekül des Kristallits an der Position $(0|+a)$ platziert wird. Im nächsten Wachstumsschritt (Abb. 5.2C) wird das Wachstum an der Position $(-a|0)$ überprüft. Es erfolgt die Platzierung des dritten Moleküls, weil Molekülüberlapp ausgeschlossen werden kann und in x -Richtung das Wachstums-

kriterium ohnehin erfüllt ist. In Abb. 5.2D (3. Wachstumsschritt) wird zuerst Wachstum bei $(0| -a)$ getestet, was durch $\tilde{\rho} > p_y$ abgelehnt wird. Innerhalb des 4. Wachstumsschritts kommt es durch den Ausschluss von Molekülüberlapp zur Platzierung des 4. Moleküls bei $(+a|0)$. Mit der Überprüfung aller N_{nN} Positionen in der Umgebung des zentralen Moleküls ist der erste Wachstumszyklus abgeschlossen.

Um kompakte, energetisch realistische Kristallite zu konstruieren, wachsen diese systematisch nach außen. Dies wird durch eine chronologische Abfolge der Wachstumszyklen gewährleistet. So beinhaltet der zweiten Wachstumszyklus eine Untersuchung der Umgebung des zweiten Moleküls im Kristallit (Abb. 5.2E). Sind die N_{nN} Wachstumsschritte durchlaufen, startet der dritte Wachstumszyklus am dritten Molekül des Kristallits (Abb. 5.2F). Dies setzt sich so lange fort, bis der Wachstumsalgorithmus für das letzte Molekül innerhalb des Kristallits abgeschlossen ist. Dies entspricht dem Zustand, wenn kein Platz mehr für ein weiteres Molekül in der vorgegebenen Box der Kantenlänge l vorhanden ist.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Wachstumsalgorithmus üblicherweise für die Konstruktion von Strukturen mit mehr als einem Kristallit angewandt wird. Dabei wird simultan für jeden Kristallit ein Wachstumsschritt ausgeführt. Damit wird eine vergleichbare Größe der Kristallite in der Struktur im Sinne einer wohldefinierten mittleren Korngröße erzielt.

5.3 Anwendung auf sphärische Moleküle am Beispiel von C_{60}

Aufgrund der bisherigen experimentellen und theoretischen Studien zu C_{60} -Strukturen und dem Ladungstransport in C_{60} -Filmen bietet sich dieses Material für eine erste Erprobung des Wachstumsalgorithmus an. Dabei können die sphärische Gestalt und die sich daraus ergebende Isotropie des Filmwachstums für Vereinfachungen genutzt werden, die zu einer Reduktion der notwendigen Rechenressourcen beitragen und folglich die Analyse einer Vielzahl vergleichsweise großer Strukturen erlauben. Darauf aufbauend erfolgt eine Analyse des Elektronentransports in polykristallinen C_{60} -Filmen unter Variation der langreichweitigen Ordnung.

5.3.1 Wachstumsalgorithmus für sphärische Moleküle

Zuerst ist eine Spezifikation des allgemeinen Wachstumsalgorithmus für sphärische Moleküle notwendig, um Strukturen mit graduell steigender langreichweitiger Ordnung zu konstruieren. Diese wird im Folgenden durch die mittlere Anzahl an Molekülen in einem Nanokristallit $\eta \approx \frac{N}{N_{\text{Kristallit}}}$, das heißt der mittleren Korngröße, beschrieben. Dabei ist N die Gesamtanzahl an Molekülen und $N_{\text{Kristallit}}$ die Anzahl an Kristalliten in der kubischen Box. Diese Definition wird um die Szenarien amorpher Strukturen mit $\eta = 1$ und Einkristalle ohne Korngrenzen mit $\eta = \infty$ erweitert. Wie bereits erwähnt, verfügen alle Strukturen über periodische Randbedingungen.

Als Inputparameter erfordert der Algorithmus die Kantenlänge der Box l , die Anzahl an Kristalliten $N_{\text{Kristallit}}$, die Umgebung eines Moleküls und das Überlappkriterium. Das Wachstumskriterium kann für C_{60} -Kristallite vernachlässigt werden ($p_i = 1$), weil der Wachstumsprozess weitestgehend isotrop erfolgt [286].

Die Umgebung des Moleküls wird so gewählt, dass sie die kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle von C_{60} mit einer Gitterkonstante von 1,417 nm reproduziert, wie sie für Temperaturen oberhalb

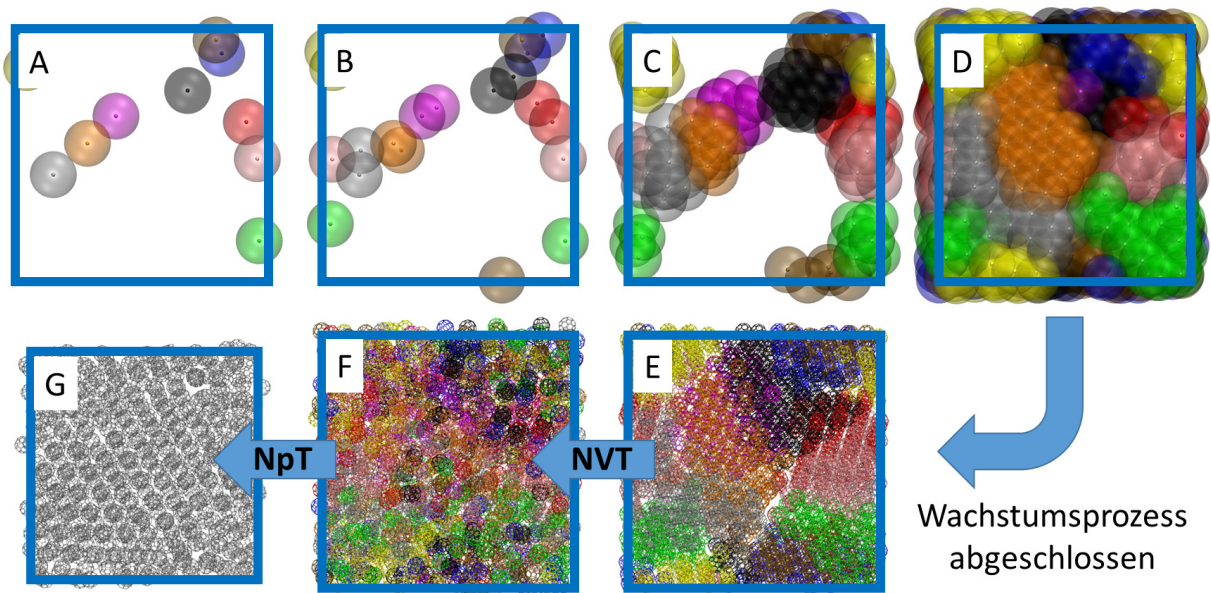


Abb. 5.3. Schrittweises Kristallitwachstum für C_{60} mit anschließender Equilibrierung. Die aufgezeigte Struktur weist etwa 1000 Moleküle und eine mittleren Kristallitgröße von $\eta = 100$ Molekülen auf. Die Simulation erfolgt mit periodischen Randbedingungen. Die einzelnen Kristallite sind unterschiedlich eingefärbt.

von 249 K vorliegt [161]. Jedes Molekül besitzt $N_{\text{nn}} = 12$ nächste Nachbarn bei einem Schwerpunkt-
abstand von $r_{\text{Kristall}} = 10 \text{ \AA}$. Die Orientierung der Moleküle um ihren Schwerpunkt kann dabei als
willkürlich angesehen werden, weil diese für Temperaturen oberhalb 260 K ungeordnet hinsichtlich
ihrer Orientierung vorliegen [287].

Das Überlappkriterium nutzt die sphärische Gestalt der Moleküle aus. In Analogie zur Arbeit von
Baumeier *et al.* werden die Moleküle durch die Position des Schwerpunkts sowie Interaktionssphären
mit Radius r_{Int} beschrieben [285]. Überlapp wird vermieden, indem kein weiterer Schwerpunkt
innerhalb der Interaktionssphäre eines Moleküls platziert wird. Aus Gründen der Konsistenz und zur
Reduktion der Anzahl interner Parameter wird im Folgenden $r_{\text{Int}} = r_{\text{Kristall}}$ genutzt. Als vereinfachte
Variante zum in Abschnitt 5.2 präsentierten Wachstumsalgorithmus werden nun zuerst alle Schwer-
punktpositionen im System definiert. Erst im letzten Schritt des Algorithmus werden die Moleküle
an die entsprechenden Plätze gesetzt.

Die Anwendung des Wachstumsalgorithmus für C_{60} ist schematisch in Abb. 5.3A-E für $N_{\text{Kristallit}} = 10$
und $l = 10 \text{ nm}$ dargestellt. Zuerst werden $N_{\text{Kristallit}}$ Molekülschwerpunkte auf willkürliche Positionen
unter Berücksichtigung des Überlappkriteriums gesetzt (Abb. 5.3A). Diese stellen zugleich die
Zentren der Kristallite dar. Innerhalb des ersten Wachstumsschritts wird jeweils ein Molekül an die
Kristallitzentren angelagert (Abb. 5.3B). Nachfolgend wachsen die Kristallite schrittweise um jeweils
ein Molekül bis der erste Wachstumszyklus, das heißt die Überprüfung der gesamten Umgebung der
Kristallitzentren auf Anlagerung, abgeschlossen wurde (Abb. 5.3C). Im nächsten Wachstumszyklus
wird die Umgebung der jeweils zweiten Moleküle in den Kristalliten auf Anlagerung überprüft.
Nachfolgend wachsen die einzelnen Kristallite bis jeweils der Wachstumszyklus für das letzte Molekül
im Kristallit abgeschlossen ist (Abb. 5.3D). Im letzten Schritt des Wachstumsalgorithmus werden die
Moleküle bei zufälliger Orientierung auf die Schwerpunktpositionen gesetzt (Abb. 5.3E).

Der Wachstumsalgorithmus basiert allein auf geometrischen Bedingungen und berücksichtigt nicht
explizit die Energetik des Wachstumsprozesses. Jedoch führt das chronologische Wachstum zu relativ

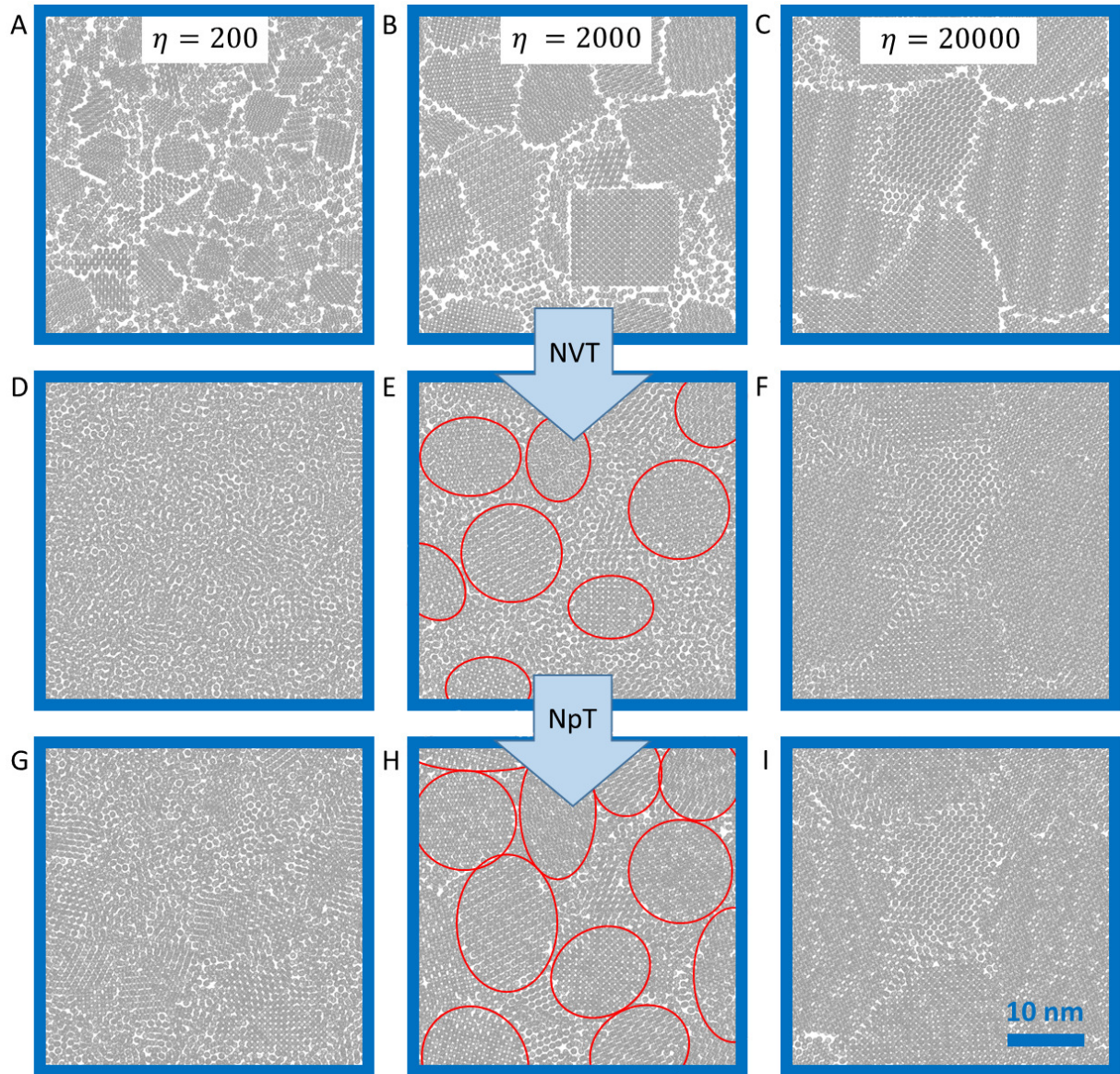


Abb. 5.4. Repräsentative C_{60} -Strukturen unter Variation der mittleren Korngröße η . (A-C) Strukturen erzeugt mit dem Wachstumsalgorithmus. (D-F) Strukturen nach Equilibrierung im NVT Ensemble für 100 ps. (G-I) Strukturen nach dem zweiten Equilibrierungsschritt im NpT Ensemble für 10 ns. Zur besseren Sichtbarkeit sind nur die ersten Schichten der Strukturen abgebildet. Die Systeme weisen eine Größe von etwa $42 \times 42 \times 42 \text{ nm}^3$ mit ungefähr 100.000 Molekülen auf. Simulationen für $\eta = 200$ erfolgten unter Korrektur des intermolekularen Abstands.

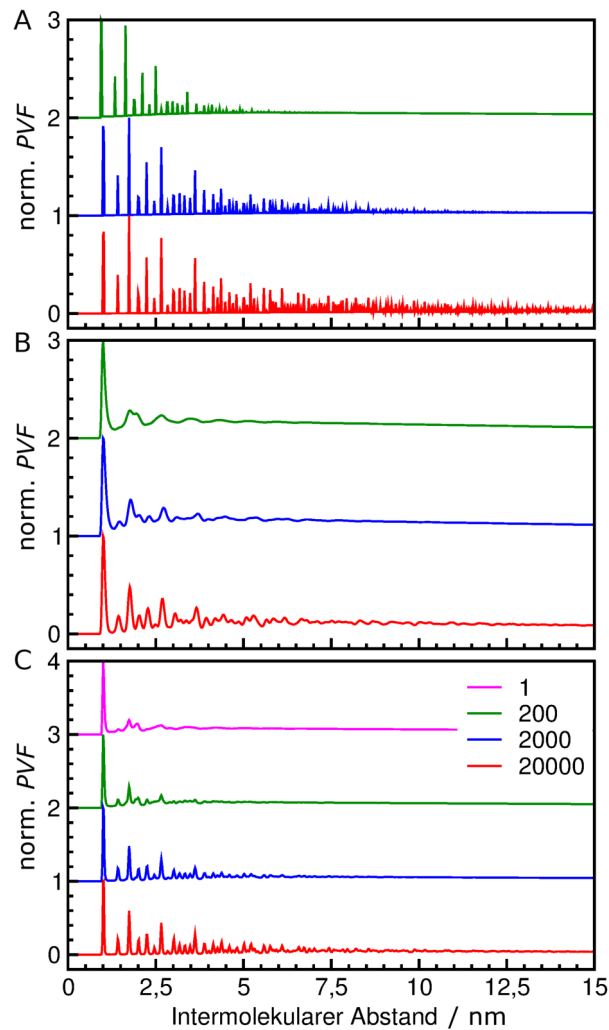


Abb. 5.5. Radiale Paarverteilungsfunktionen $PVF(R)$. (A) $PVF(R)$ der C_{60} -Strukturen in Abb. 5.4A-C, welche durch den Wachstumsalgorithmus erzeugt wurden. (B) $PVF(R)$ der Strukturen in Abb. 5.4D-F nach Equilibrierung im NVT Ensemble für 100 ps. (C) $PVF(R)$ der Strukturen in Abb. 5.4G-I nach nachfolgender Equilibrierung im NpT Ensemble für 10 ns. Simulationen für $\eta = 200$ erfolgten unter Korrektur des intermolekularen Abstands. Die Kurven wurden zur besseren Sichtbarkeit entlang der y -Achse verschoben. Jede Kurve ist auf ihr Maximum normiert.

isotropem Wachstum der Kristallite und ahmt die Reduktion der Oberflächenenergien nach. Die finale Form der Kristallite hängt zudem von der Position ihrer Zentren ab. Auf diese Weise erzeugt der Algorithmus kompakte Strukturen bei vergleichsweise geringem Rechenaufwand. Durch die lineare Skalierung der Rechenzeit mit der Anzahl an Molekülen im System wird die Konstruktion von Strukturen auf experimentell relevanten Größenordnungen oberhalb von $75 \times 75 \times 75 \text{ nm}^3$ ermöglicht.

In Abb. 5.4A-C sind C_{60} -Morphologien mit $l = 42 \text{ nm}$ und etwa 100.000 Molekülen unter Variation der mittleren Korngröße η dargestellt. Die Unterschiede in der langreichweitigen Ordnung können bereits visuell festgestellt werden. Die einzelnen Kristallite weisen keine Defekte auf. Durch das rein geometrische Überlappkriterium sowie die zufällige Platzierung und Orientierung der Kristallite sind diese noch ungenügend miteinander verbunden.

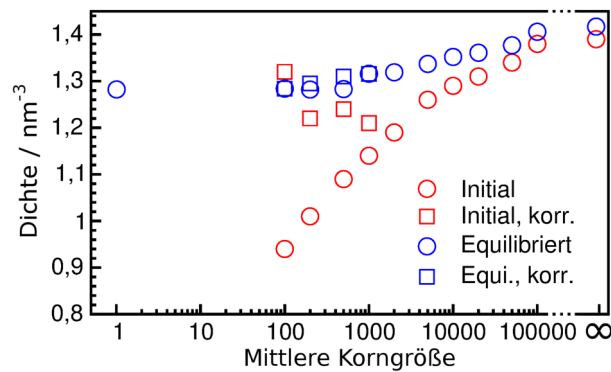


Abb. 5.6. Dichte polykristalliner C_{60} -Strukturen erzeugt mit Hilfe des Wachstumsalgorithmus (Initial) und vollständig equilibriert. Kreisförmige Symbole entsprechen einem intermolekularen Abstand von 1 nm im Wachstumsalgorithmus. Quadratische Symbole entsprechen Strukturen, welche unter Anwendung des Korrekturansatzes generiert wurden.

Zur quantitativen Analyse der kurz- und langreichweitigen Ordnung dienen die radialen Paarverteilungsfunktionen $PVF(R)$. Diese beschreiben die mittlere Dichte²⁹ an Molekülschwerpunkten um einen Molekülschwerpunkt bezogen auf Intervalle des intermolekularen Abstands $R \in (R_{n-1}; R_{n-1} + R]$ ($n \in \mathbb{N}$, $R_0 = 0$, $R = 0,2 \text{ Å}$). Die normierten $PVF(R)$ der in Abb. 5.4A-C gezeigten Strukturen sind in Abb. 5.5A dargestellt. Die scharfen Peaks zeigen die Ordnung innerhalb der Kristallite gemäß der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur. Mit ansteigender mittlerer Korngröße η nimmt die Reichweite der strukturellen Ordnung graduell zu.

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Strukturen stellt ihre Dichte dar (Abb. 5.6). Diese konvergiert für die größte mittlere Korngröße $\eta = 100.000$ gegen die Dichte des kristallinen Grenzfalles $\eta = \infty$. Sie fällt jedoch mit sinkenden Werten für η stark ab. Dies stellt ein unphysikalisches Artefakt des Wachstumsalgorithmus aufgrund der zu hohen Breite der Korngrenzen dar. Um realistische Strukturen unter experimentell relevanten Bedingungen (300 K, 1 atm) zu erhalten und um diese Artefakte aus den Strukturen zu entfernen, werden diese mit Hilfe von Molekularmechaniksimulationen unter Verwendung des Programms GROMACS equilibriert [102, 103, 288]. Diese Methodik wird im nachfolgenden Unterabschnitt optimiert und diskutiert.

5.3.2 Equilibrierung der C_{60} -Strukturen

Die Herausforderung bei der Equilibrierung der C_{60} -Strukturen besteht in der Erhaltung der durch den Wachstumsalgorithmus erzeugten strukturellen Ordnung bei gleichzeitiger Korrektur unphysikalischer Artefakte. Für polykristalline C_{60} -Strukturen erscheint dabei das Martini-Kraftfeld als geeignet [160]. Dieses verwendet die zur Reproduktion der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur optimierten van-der-Waals-Parameter von Girifalco [158, 159].

Nachfolgend werden zwei Equilibrierungsmodi erprobt: (i) Ein-Schritt-Equilibrierung im NpT-Ensemble und (ii) Zwei-Schritt-Equilibrierung im NVT- und anschließend im NpT-Ensemble. Im ersten Fall wird die Struktur direkt für 10 ns an einen Nosé-Hoover-Thermostat mit einer Temperatur von 300 K und einer Kopplungskonstante von 0,4 ps sowie einen Berendsen-Barostat mit einem Druck von 1 atm, einer Kopplungskonstante von 4 ps und einer Kompressibilität von $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ gekoppelt [289]. Dies entspricht zugleich dem in der Literatur üblichen Equilibrierungsansatz. Bei

²⁹ Die Dichte ist im Folgenden immer als Moleküldichte in Moleküle/nm³ definiert.

der Zwei-Schritt-Equilibrierung wird die Struktur hingegen zuerst für 100 ps nur im NVT-Ensemble durch Kopplung an den Nosé-Hoover-Thermostat simuliert. Anschließend erfolgt eine Modellierung analog zur Ein-Schritt-Equilibrierung.

Die Genauigkeit des verwendeten Kraftfelds wurde zuerst durch die Equilibrierung einer defektfreien, kristallinen Superzelle von 4.000 Molekülen mit periodischen Randbedingungen überprüft. Dabei konnte unter Anwendung beider Equilibrierungsmodi die experimentelle Gitterkonstante reproduziert werden. Diese Struktur dient nachfolgend als Vergleichswert und entspricht einer mittleren Korngröße von $\eta = \infty$.

Zuerst erfolgt eine Erprobung der Ein-Schritt-Equilibrierung für die durch den Wachstumsalgorithmus erzeugten polykristallinen C_{60} -Strukturen. Es kommt innerhalb der ersten Nanosekunde zu einer schnellen Expansion der Systeme über mehrere Nanometer. Dieses Verhalten kann als komplettes Schmelzen der Struktur, welches mit einem Verlust der vorgegebenen Ordnung einhergeht, verstanden werden. In den folgenden Nanosekunden kondensiert das System zurück zu einer kompakten Struktur, wie es beim simulierten Abkühlen ebenfalls beobachtet werden kann. Die dabei erzeugten Morphologien können als Strukturen kleinster struktureller Ordnung ($\eta = 1$) angesehen werden. Es zeigt sich hierbei, dass die dadurch entstandenen Strukturen unabhängig von der mittleren Korngröße der initialen Geometrie sind und stets eine Dichte von $1,28 \text{ nm}^{-3}$ aufweisen. Auch die dazugehörigen radialen Paarverteilungsfunktionen $PVF(R)$ sind nahezu identisch und weisen die in Abb. 5.7A dargestellte Form auf.

Im Gegensatz hierzu findet bei der Anwendung der Zwei-Schritt-Equilibrierung weitestgehend eine Erhaltung der vorgegebenen Ordnung statt. Der erste Equilibrierungsschritt im NVT-Ensemble führt zu einem kontrollierten, lokalen Schmelzen der Strukturen in der Nähe der Korngrenzen, wie in Abb. 5.4D-F zu erkennen ist. In Abb. 5.4E sind dichtere kristalline Bereiche (hervorgehoben durch rote Umrandungen) sowie amorphe Zwischenbereiche identifizierbar. Das lokale Schmelzen resultiert aus der beliebigen Orientierung der Moleküle nach der Anwendung des Wachstumsalgorithmus. Damit stellen die erzeugten Strukturen energetisch ungünstige Zustände dar, was zu einer Expansion der einzelnen Kristallite und zu einem „Schließen“ der Korngrenzen führt. Der damit einhergehende Verlust struktureller Ordnung zeigt sich in einer Verbreiterung der Peaks in den $PVF(R)$ (Abb. 5.5B).

Innerhalb des zweiten Equilibrierungsschritts im NpT-Ensemble kommt es zu einer Kompression der Strukturen und dementsprechend zu einer Erhöhung der Dichte (Abb. 5.6). Damit geht zugleich eine Erhöhung der strukturellen Ordnung in den Kristalliten einher (siehe Abb. 5.4G-I sowie Abb. 5.5C). Im Gegensatz zu den initialen Strukturen, welche durch den Wachstumsalgorithmus erzeugt wurden, gehen Kristallite an den Korngrenzen durch schmale amorphe Bereiche kontinuierlich ineinander über. Somit steigt die Dichte der equilibrierten Strukturen nur schwach mit der mittleren Korngröße η und geht für $\eta = 100.000$ stetig in die Dichte des defektfreien Grenzfalles ($\eta = \infty$) über (Abb. 5.6). Die entstandenen Strukturen haben Ähnlichkeit mit den von Kobayashi *et al.* auf SiO_2 erzeugten polykristallinen C_{60} -Filmen [286]. Die Kristallite in diesen Filmen weisen eine kubisch-flächenzentrierte Ordnung, willkürliche Orientierung und eine Größe von mindestens 10 nm auf, wobei die Kristallitgröße über die Substrattemperatur variiert werden kann.

Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass Strukturen mit $\eta \leq 500$ eine identische Dichte von $1,28 \text{ nm}^{-3}$ aufweisen, die bereits für $\eta = 1$ beobachtet wurde. Über einen Vergleich der radialen Paarverteilungsfunktionen $PVF(R)$ wird deutlich, dass es sich um Strukturen mit vergleichbarer struktureller Ordnung unabhängig von der im Wachstumsalgorithmus durch $N_{\text{Kristallit}}$ vorgegebenen Ordnung handelt. Dieser unerwünschte Effekt kann auf die geringe Dichte der initialen Geometrien zurückgeführt werden.

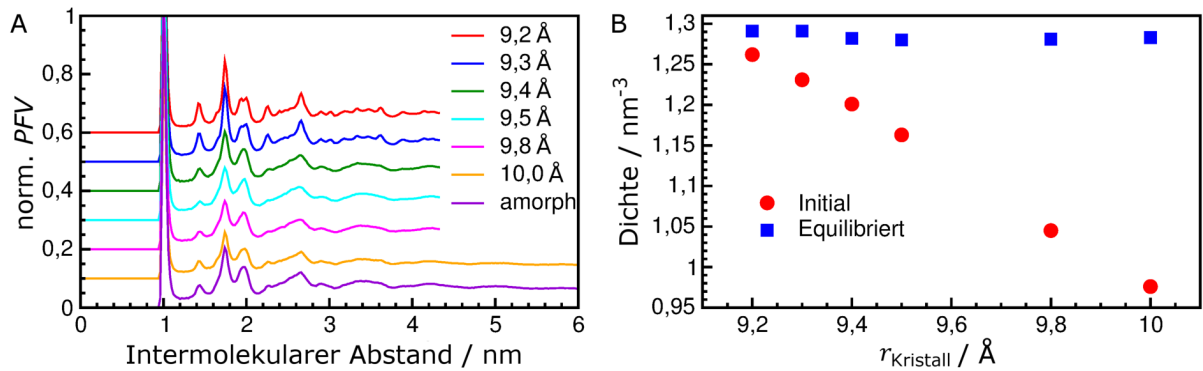


Abb. 5.7. Strukturelle Ordnung in equilibrierten C_{60} -Strukturen unter Variation von r_{Kristall} und r_{Int} für $\eta = 100$. (A) Radiale Paarverteilungsfunktionen $PVF(R)$. Die Kurven wurden jeweils auf ihr Maximum normiert und zur besseren Sichtbarkeit entlang der y -Achse verschoben. (B) Dichte vor und nach Equilibrierung mittels der Zwei-Schritt-Equilibrierung. Erhaltung der vorgegebenen strukturellen Ordnung erfolgt, sobald die Dichte der initialen Geometrie oberhalb von $1,2 \text{ nm}^{-3}$ ($r_{\text{Kristall}}, r_{\text{Int}} \leq 9,3 \text{ \AA}$) liegt.

Über die Einführung eines Korrekturansatzes lässt sich eine Erhaltung der initialen Ordnung auch für diesen Bereich kleiner mittlerer Korngrößen erzielen. Die Dichte der initialen Geometrien kann über eine Verkürzung der intermolekularen Abstände $r_{\text{Kristall}} = r_{\text{Int}} = s \cdot 1,0 \text{ nm}$ mit $s < 1$ verringert werden. Abb. 5.7 zeigt eine systematische Erprobung dieses Korrekturansatzes für $N \approx 10.000$ und $\eta = 100$. Es wird ersichtlich, dass eine weitreichende Erhaltung der vorgegebenen Ordnung erlangt werden kann, wenn die initiale Geometrie eine Dichte oberhalb von $1,2 \text{ nm}^{-3}$ aufweist ($r_{\text{Kristall}}, r_{\text{Int}} \leq 0,93 \text{ nm}$). Eine Anwendung dieses Korrekturansatzes führt für größere Strukturen mit $N \approx 100.000$ für $\eta = 200$ (Abb. 5.4G) und $\eta = 500$ zu einem Erhalt der strukturellen Ordnung und folglich zu einer Erhöhung der Dichte (Abb. 5.6). Diese steigt durch die Verwendung des Korrekturansatzes stetig vom amorphen Grenzfall ($\eta = 1$) zum kristallinen Grenzfall ($\eta = \infty$) an.

Strukturen mit $\eta = 100$ weisen zwar für kleinere Molekülzahlen ($N \approx 10.000$) gegenüber dem amorphen Grenzfall leicht erhöhte nicht-lokale strukturelle Ordnung (Abb. 5.7A) und Dichte auf (Abb. 5.7B), allerdings gelingt dies für größere Strukturen auch unter Anwendung des Korrekturansatzes nicht mehr. Bei einem Vergleich der kleineren Strukturen ($N \approx 10.000$) mit $\eta = 100$ und $\eta = 1$ wird ersichtlich, dass auch über simuliertes Abkühlen konstruierte amorphe C_{60} -Strukturen Kristallite von etwa 3 nm Größe aufweisen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen die Studien von Kwiatkowski *et al.*, bei denen eine Korngröße von 2 nm basierend auf simulierten Aufdampfprozessen abgeschätzt wurde [90]. Der Unterschied zwischen den in Abb. 5.7 charakterisierten Strukturen besteht in der Ausdehnung amorpher Zwischenbereiche zwischen den Kristalliten. Daraus lässt sich ableiten, dass C_{60} -Strukturen auch im ungeordnetsten Fall über Bereiche höherer Ordnung verfügen.

Über die Kombination des Wachstumsalgorithmus mit der Zwei-Schritt-Equilibrierung lassen sich folglich polykristalline C_{60} -Strukturen mit wohldefinierter, graduell ansteigender mittlerer Korngröße η konstruieren. Dies stellt eine zentrale Voraussetzung für die Durchführung systematischer Ladungstransportstudien dar. Es fehlt noch die Entwicklung effektiver Modelle für die Transportparameter, um schließlich die Ladungsträgermobilität polykristalliner C_{60} -Strukturen zu untersuchen.

5.3.2 Elektronentransportstudien für polykristalline C₆₀-Strukturen

Methodischer Ansatz

Eine Vorlage, wie Ladungstransport in polykristallinen C₆₀-Strukturen untersucht werden kann, liefert die Studie von Kwiatkowski *et al.* [90]. Hierbei wurde die Elektronenmobilität mit Hilfe von kinetischen Monte-Carlo-Simulationen unter Verwendung der semi-klassischen Marcus-Theorie bestimmt. Die entsprechende Rate für den intermolekularen Ladungstransfer ist gegeben durch [80, 200]

$$k_{ij}^{mn} = \frac{(\varepsilon_{ij}^{mn})^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\Lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{ij}^{mn} - \Lambda)^2}{4\Lambda k_B T} \right]. \quad (5.1)$$

Der Überlapp zwischen den Orbitalen m und n der benachbarten Moleküle i und j wird durch die Transferintegrale ε_{ij}^{mn} ($i \neq j$) beschrieben. ΔG_{ij}^{mn} ist die Differenz der Gibbs-Energie. Sie wird durch Unterschiede in den Energieniveaus der Orbitale bestimmt. Sowohl für ε_{ij}^{mn} als auch für ΔG_{ij}^{mn} sind im Folgenden effektive Modelle zur Beschreibung polykristalliner C₆₀-Strukturen zu entwickeln.

Die Reorganisationsenergie für Elektronentransport Λ in Gleichung (5.1) beträgt unter der Annahme, dass beide Relaxierungsenergien etwa gleich groß sind, in Anlehnung an Faber *et al.* 218 meV [95]. Wie in Kapitel 4 diskutiert, gilt Gleichung (5.1) für den Grenzfall sehr hoher Temperaturen ($k_B T \gg \hbar\omega$), sodass alle Schwingungsmoden als klassisch angesehen werden können. Weitere Annahmen sind die starke Lokalisation des Ladungsträgers und ein vergleichsweise langsamer Ladungstransport ($\Lambda \gg \max[\varepsilon_{ij}^{mn}]$), sodass die Moleküle vollständig relaxieren [290].

Obleich dieser Ansatz sehr häufig zur Beschreibung des Ladungstransports in organischen Materialien bei Raumtemperatur genutzt wird, ist eine allgemeine Gültigkeit der einzelnen Annahmen kritisch zu sehen [278, 290]. Die freie Rotation der C₆₀-Moleküle an ihren Gitterplätzen bei Raumtemperatur kann eine Lokalisation der Ladungsträger fördern. Allerdings zeigen die Studien in Kapitel 4 die quantenmechanische Natur hochenergetischer Moden. Eine Alternative zur Marcus-Theorie bietet die Marcus-Levich-Jortner-Ratengleichung, welche hochenergetische Moden zu einer effektiven quantenmechanischen Mode der Energie $\hbar\omega_{qm}$ und dem Huang-Rhys-Faktor S zusammenfasst [291]

$$k_{ij}^{mn} = \frac{(\varepsilon_{ij}^{mn})^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\Lambda' k_B T}} e^{-S_l} \sum_{n_l} \frac{S_l^{n_l}}{n_l!} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{ij}^{mn} - \Lambda' - n_l \omega_l)^2}{4\Lambda' k_B T} \right]. \quad (5.2)$$

In Anlehnung an Faber *et al.* betragen $\Lambda' = 76$ meV ($\hbar\omega < 1000$ cm⁻¹), $S = 0,774$ und $\hbar\omega = 182$ meV [95].

Darüberhinausgehend können alle Moden explizit behandelt werden. Dies ermöglicht die von Lin *et al.* hergeleitete Ratengleichung basierend auf Fermis Goldener Regel [265, 292]

$$k_{ij}^{mn} = \frac{(\varepsilon_{ij}^{mn})^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ i\omega_{ij}^{mn} t - \sum_k S_k \left[(2\bar{n}_k + 1) - \bar{n}_k e^{-i\omega_k t} - (\bar{n}_k + 1) e^{i\omega_k t} \right] \right\}. \quad (5.3)$$

Dabei repräsentiert ω_{ij}^{mn} die Differenz der Gibbs-Energie ΔG_{ij}^{mn} und \bar{n}_k ist die Besetzung der k -ten Mode entsprechend $\bar{n}_k = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1}$. Gleichung (5.3) kann umgeschrieben werden zu

$$k_{ij}^{mn} = \frac{(\varepsilon_{ij}^{mn})^2}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \cos(\omega_{ij}^{mn} t) \cos \left[\sum_k S_k \sin(\omega_k t) \right] \exp \left\{ - \sum_k S_k (2\bar{n}_k + 1) [1 - \cos(\omega_k t)] \right\}, \quad (5.4)$$

was numerisch besser handhabbar ist. Es wird im Folgenden erneut angenommen, dass das Modenspektrum mit den dazugehörigen Huang-Rhys Faktoren des anionischen und neutralen C_{60} näherungsweise identisch sind. Für C_{60} ist der Integrand in Gleichung (5.4) divergent. Analog zu Nan *et al.* kann durch Anwendung der Kurzzeit-Näherung (aus dem Englischen: *short time approximation*) auf die Mode mit der stärksten Kopplung ($\hbar\omega_k = 53,9$ meV, $S_k = 0,208$) eine Konvergenz herbeigeführt werden, ohne den Integrand innerhalb des Zeitfensters von 250 fs stark zu beeinflussen [278].

Mit den in Gleichungen (5.1) bis (5.4) beschriebenen Ratengleichungen können kinetische Monte-Carlo-Simulationen zur Bestimmung der Elektronenmobilität erfolgen. Dabei werden 50.000 einzelne Simulationen mit 100.000 Schritten durchgeführt. Der Startpunkt wird jeweils zufällig gewählt. Testrechnungen haben gezeigt, dass diese Konfiguration zu statistisch repräsentativen Ergebnissen führt [293]. Aus jeder Simulation i resultieren die zum Startpunkt relative Endposition \mathbf{r}_i des Ladungsträgers sowie die für die 100.000 Schritte benötigte Zeit t_i . Indem die Endpositionen \mathbf{r}_i auf die normierte Raumrichtung $\mathbf{e}(\theta, \varphi)$ projiziert werden sowie über alle Endpositionen gemittelt wird, erhält man unter Verwendung der Einstein-Smoluchowski-Gleichung die räumliche Verteilung der Ladungsträgermobilität [1]

$$\mu(\theta, \varphi) = \frac{1}{k_B T} \left\langle \frac{[\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{e}(\theta, \varphi)]^2}{2t_i} \right\rangle_i. \quad (5.5)$$

Für die polykristallinen C_{60} -Strukturen ist eine homogene Verteilung der intrinsischen Mobilität über alle Raumrichtungen zu erwarten. In diesem Szenario ist, entgegen der Arbeit von Kwiatkowski *et al.*, kein elektrisches Feld angelegt, sodass sich Ladungsträger ausschließlich diffusiv im Film bewegen [90]. Eine Abweichung der Mobilität von einer isotropen Verteilung bedeutet, dass die erzeugten polykristallinen Strukturen aufgrund ihrer begrenzten Größe nicht statistisch repräsentativ sind. Darum werden im Folgenden die über alle Raumrichtungen gemittelte Ladungsträgermobilität sowie ihre Standardabweichung angegeben.

Parametrisierung der Orbitalenergien zur Bestimmung von ΔG_{ij}^{mn}

Die Gibbs-Energie ΔG_{ij}^{mn} beschreibt für alle hier behandelten Transportmodelle die Energielandschaft innerhalb des Filmausschnitts. Für intrinsischen Ladungstransport ohne externes elektrisches Feld und ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen reduziert sich diese zur Energiedifferenz der Orbitalenergien ε_i^m und ε_j^n der benachbarten Moleküle

$$\Delta G_{ij}^{mn} = \varepsilon_i^m - \varepsilon_j^n. \quad (5.6)$$

Während dynamische vibronische Beiträge zur Variation der Orbitalenergien bereits in Λ beinhaltet sind, wird ΔG_{ij}^{mn} insbesondere durch anharmonische Effekte und Variationen in der polarisierbaren Umgebung der Moleküle aufgrund statischer Unordnung beeinflusst [1, 39]. Letzterer Effekt kann als dominant angesehen werden, weswegen im Folgenden anharmonische Effekte vernachlässigt werden. Damit wird die Lage der Energieniveaus allein durch die umgebungsabhängige Polarisationsverschiebung bestimmt. Daraus folgt die Annahme, dass es zu keiner Aufhebung der Entartung

des LUMOs kommt. ΔG_{ij}^{mn} ist als unabhängig von m und n anzusehen. Es sei erwähnt, dass in den Studien von Kwiatkowski *et al.* derartige Variationen in den Energieniveaus der Moleküle vernachlässigt wurden [90].

Die Polarisationsverschiebungen lassen sich mit Hilfe eines selbst-konsistenten Ansatzes unter Berücksichtigung der gegenseitigen Wechselwirkungen der induzierten Dipole explizit berechnen [294]. Allerdings ist diese Methode für die hier behandelten Systemgrößen aufgrund der notwendigen Rechenressourcen nicht handhabbar. Aus diesem Grund erfolgt die Verwendung eines vereinfachten Ansatzes. So kann der betragsweise Beitrag eines einzelnen Moleküls j in der Umgebung des Moleküls i näherungsweise berechnet werden durch

$$P_{ij} = \frac{e^2 \alpha}{8\pi \epsilon_0 R_{ij}^4}. \quad (5.7)$$

Die Polarisationsverschiebung der Energieniveaus eines jeden Moleküls i ergibt sich aus der Summation über die Beiträge aller Moleküle innerhalb einer sphärischen Umgebung von 40 nm. Innerhalb dieses Bereichs kommt es zur Konvergenz der Polarisationsenergie. Mit der molekularen Polarisierbarkeit von C_{60} von $\alpha = 90 \text{ \AA}^3$ führt dies im Einkristall aufgrund der Vernachlässigung von Nahfeldefekten zu einer Überschätzung der Polarisationsenergien $\bar{P}_i = \overline{\sum_{j \neq i, R_{ij} < 40 \text{ nm}} P_{ij}} = 1,65 \text{ eV}$ [295]. Um diese auf die experimentelle Polarisationsverschiebung $P_i = 0,90 \text{ eV}$ zu skalieren [6], findet im Folgenden eine molekulare Polarisierbarkeit von $\alpha = 50 \text{ \AA}^3$ Verwendung.

In Abb. 5.8 ist die daraus folgende Verteilung der Polarisationsverschiebungen des LUMOs für polykristalline Strukturen inklusive der Grenzfälle $\eta = 1$ und $\eta = \infty$ dargestellt. Die Grenzfälle zeigen jeweils eine Gauß-förmige Verteilung der Polarisationsenergie (Abb. 5.8A) aufgrund der homogenen Verteilung der Moleküle. Im Einkristall ($\eta = \infty$) ist die Standardabweichung mit 5 meV am kleinsten, was auf die langreichweitige Ordnung der Moleküle zurückzuführen ist. Polarisationsverschiebungen resultieren in dieser Struktur aus der Schwingung der Moleküle um ihre Gitterplätze bei Raumtemperatur. Im Gegensatz dazu ist die Standardabweichung der amorphen Struktur ($\eta = 1$) mit 24 meV aufgrund der stärkeren Variation der intermolekularen Abstände erhöht. Dies spiegelt sich auch in der geringeren Dichte und der um 100 meV reduzierten mittleren Polarisationsverschiebung wider. Dies ist in Übereinstimmung mit Abschätzungen auf der Basis von UPS-Messungen für amorphe und kristalline C_{60} -Filme [6]. Die Polarisationsverschiebungen führen zu einer Verringerung der LUMO-Energie. Das heißt, dass LUMO-Niveaus von Molekülen in Kristalliten um etwa 90 meV tiefer liegen als für Moleküle in amorphen Filmbereichen.

Für polykristalline C_{60} -Strukturen lässt sich für die Polarisationsverschiebung ein gradueller Übergang von $\eta = \infty$ zu $\eta = 1$ beobachten. Mit sinkender mittlerer Korngröße η verschiebt sich das Verhältnis zwischen Molekülen im Kristallit und Molekülen an Korngrenzen, sodass der Anteil an Polarisationsverschiebungen unterhalb einer Energie von 0,85 eV ansteigt. Für $\eta = 20.000$ und $\eta = 2.000$ macht sich dies in einem breiten Ausläufer bis 0,7 eV bemerkbar (Abb. 5.8A). Für $\eta = 200$ lässt sich die Verteilung der Polarisationsverschiebung näherungsweise als Summe über zwei separate Gauß-Kurven darstellen, wobei sich mehr Moleküle an Korngrenzen als innerhalb der Kristallite befinden. Der graduell ansteigende Anteil an Molekülen an Korngrenzen führt zu einem leichten Abfall der mittleren Polarisationsverschiebung. Dieser hat gemäß Gleichung (5.6) für die Transportsimulationen keine Bedeutung. Außerdem kommt es zu einer Vergrößerung der Standardabweichung, welche, wie in Abb. 5.8B dargestellt, für $\eta = 2.000$ ihr Maximum mit 48 meV erreicht. Damit geht eine mittlere Vergrößerung von ΔG_{ij} einher.

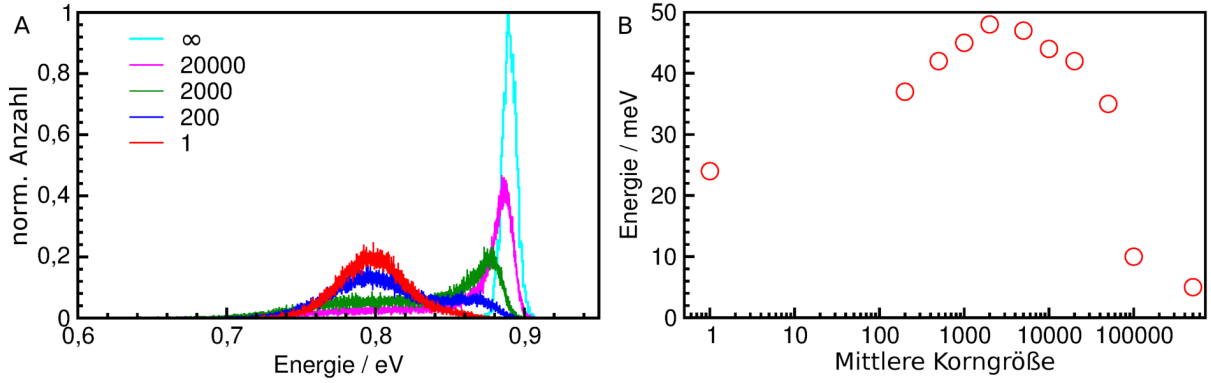


Abb. 5.8. Analyse der Polarisationsverschiebungen für polykristalline C_{60} -Strukturen. (A) Verteilung der Polarisationsverschiebungen unter Verwendung von Gleichung (5.7). Die Kurven wurden zuerst auf die Anzahl an Molekülen im jeweiligen System und anschließend auf das Maximum der Kurve für $\eta = 1$ normiert. (B) Standardabweichungen der berechneten Polarisationsverschiebungen als Funktion der mittleren Korngröße.

Gleichung (5.7) ermöglicht durch den geringen Rechenaufwand die explizite Berechnung der Polarisationsverschiebungen. Dies hat den Vorteil, dass sich die Energieniveaus entgegen der Verteilungen in Abb. 5.8A graduell im Film verändern. Diese Korrelation zwischen simulierter Filmstruktur und Energielandschaft fehlt nicht selten in effektiven Modellen auf der Grundlage statistischer Verteilungen [1, 39]. Um eine Verbindung von molekularen Größen, wie den elektrostatischen Eigenschaften der Moleküle, der Filmmorphologie und dem Transportverhalten herzustellen, erscheint aber eine Berücksichtigung dieser Korrelation als wesentlich [85, 276, 284, 296, 297].

Parametrisierung der Transferintegrale ε_{ij}^{mn}

Nach der Entwicklung eines Modells zur Bestimmung von ΔG_{ij} ist für Transportsimulationen noch eine Beschreibung der Transferintegrale ε_{ij}^{mn} für die Filmausschnitte notwendig. Hierbei ist ebenfalls die dreifache Entartung des LUMOs von C_{60} zu beachten. Bei der Berechnung der Transferintegrale ε_{ij}^{mn} ist eine Unterscheidung der entarteten Orbitale nicht möglich. In Analogie zu den Studien von Kwiatkowski *et al.* zu C_{60} und Kirkpatrick *et al.* zu Hexabenzocoronen können die einzelnen Transportlevel zu einem effektiven Transportband zusammengefasst werden [90, 296]

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{m,n=1}^3 (\varepsilon_{ij}^{mn})^2}. \quad (5.8)$$

Die Berechnung der einzelnen Komponenten ε_{ij}^{mn} erfolgt mit Hilfe der Löwdin-Transformation, welche die fehlende Orthogonalität der Basisfunktionen der einzelnen Moleküle berücksichtigt [298]

$$\varepsilon_{ij}^{mn} = (\varepsilon_{ij}^{mn})' - \frac{1}{2} S_{ij}^{mn} (\varepsilon_{ii}^{mm} + \varepsilon_{jj}^{nn}). \quad (5.9)$$

Die Matrixelemente ε_{ij}^{mn} ergeben sich aus der Projektion der Einzelmolekülwellenfunktionen auf die Fock-Matrix des Dimers. S_{ij}^{mn} sind die Elemente der Überlappmatrix der Einzelmolekülwellenfunktionen.

Berechnungen werden im Folgenden mit B3LYP als Austausch-Korrelations-Funktional durchgeführt. Eine ausgeprägte Abhängigkeit der Transferintegrale von der Größe des Basissatzes wurde bereits vielfältig beobachtet [128, 192, 293, 299]. Abb. 5.9 zeigt das effektive Transferintegral für ein C_{60} -Dimer unter Variation des Schwerpunktabstands. Nahe dem kristallinen intermolekularen Abstand von 1,0 nm ist keine Abhängigkeit vom Basissatz beobachtbar. Erst für Abstände größer als 1,1 nm

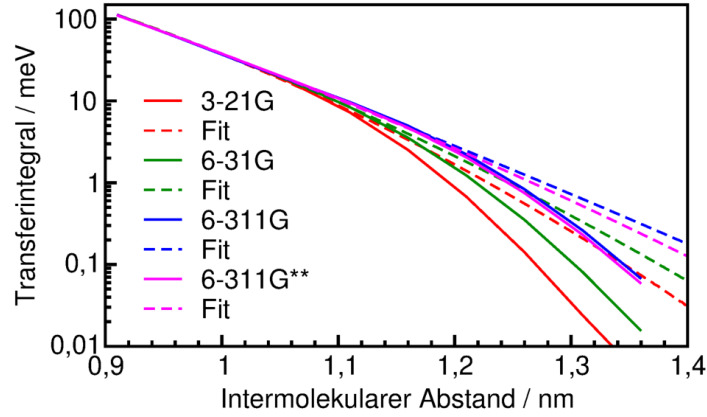


Abb. 5.9. Abstandsabhängigkeit des effektiven Transferintegrals für ein C_{60} -Dimer. Berechnungen jeweils mit B3LYP in Kombination mit unterschiedlichen Basissätzen und dazugehörige Fitfunktionen entsprechend Gleichung (5.10). In den Transportsimulationen werden benachbarte Moleküle bis zu einem intermolekularen Abstand von 1,3 nm berücksichtigt.

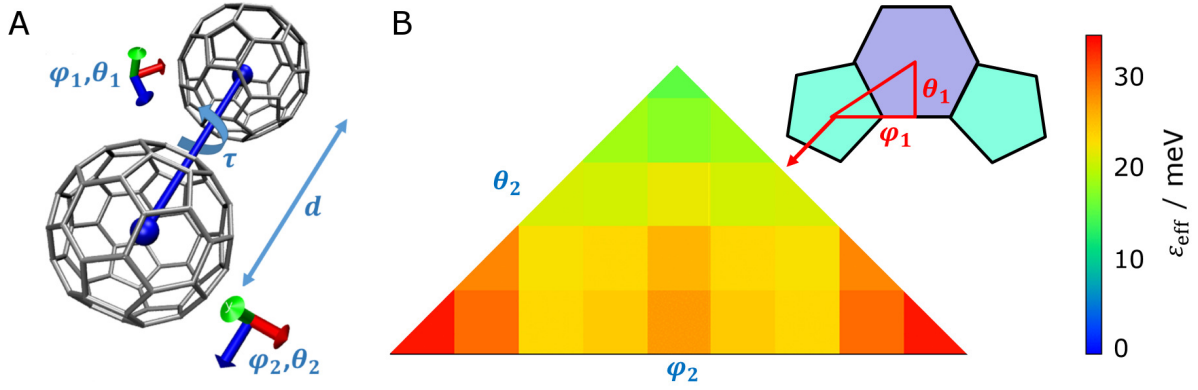


Abb. 5.10. Parametrisierung der Transferintegrale für das C_{60} -Dimer. (A) Definition der sechs Freiheitsgrade. (B) Exemplarisches Resultat der effektiven Transferintegrale $\varepsilon_{ij}(\varphi_2, \theta_2)$ für $d = 1$ nm, $\varphi_1 = 0$, $\theta_1 = 0$ (Zentrum eines C_{60} -Pentagons).

fallen die Werte für kleinere Basissätze aufgrund einer ausgeprägteren Lokalisation der Orbitale stärker ab. Diese Diskrepanz kann über eine Extrapolation mittels Fitfunktionen näherungsweise behoben werden

$$\varepsilon_{ij}^{\text{Fit}}(d) = \varepsilon_{ij}(d_0) \exp \left[-A(d - d_0)^2 - B(d - d_0) \right]. \quad (5.10)$$

Aufgrund der großen Anzahl an notwendigen Datenpunkten wird im Folgenden der 3-21G Basissatz genutzt. Anschließend erfolgt eine Korrektur unter Verwendung der Fitfunktionen.

Für die Beschreibung der Transferintegrale in den erzeugten polykristallinen Strukturen sind unterschiedliche Ansätze denkbar. Eine explizite Berechnung aller Transferintegrale, wie in üblichen Transportsimulationen, ist aufgrund der Größe der Systeme und der Vielfalt an Strukturen aufgrund des hohen Rechenaufwands ungeeignet. Zweckmäßiger ist die Parametrisierung der Transferintegrale. Kwiatkowski *et al.* nutzten ein vereinfachtes Modell, welches auf der zufälligen Orientierung der C_{60} -Moleküle in den Morphologien bei Raumtemperatur aufbaut [90]. So führten sie für unterschiedliche Schwerpunktabstände jeweils 100 Dimerrechnungen bei zufälliger Orientierung der Moleküle durch. Hieraus extrahierten sie abstandsabhängige, Gauß-förmige Verteilungsfunktionen, mit denen sie die Transferintegrale für polykristalline Morphologien erzeugten.

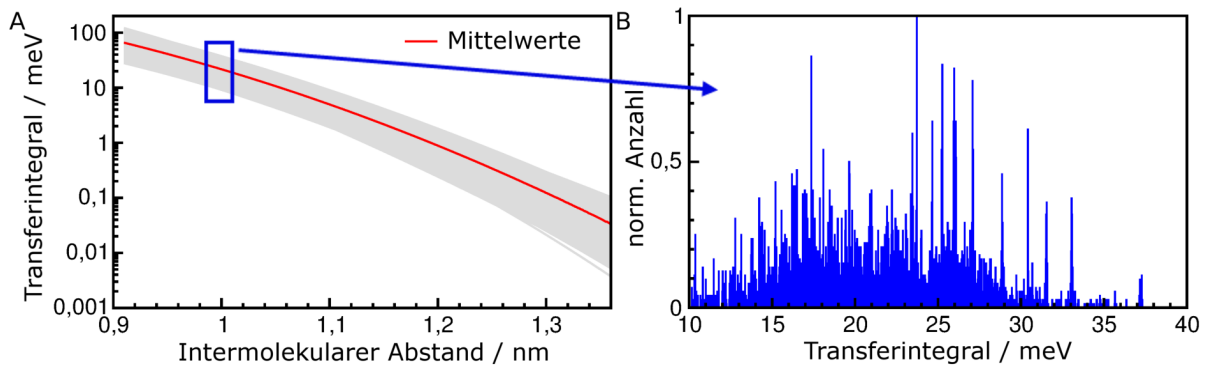


Abb. 5.11. Analyse des Transferintegrals des idealisierten C_{60} -Dimers. (A) Vollständige Parametrisierung des Transferintegrals für C_{60} als Funktion des Schwerpunktabstands des Dimers. (B) Exemplarische Verteilung der Transferintegrale für einen Abstand von 1,0 nm normiert auf ihr Maximum.

Im Folgenden soll die Gültigkeit dieses Modells überprüft werden, weil es sowohl die thermische Deformation der Moleküle als auch die konkrete Orientierung dieser zueinander vernachlässigt. Grundlage für diese Untersuchung stellt der equilibrierte kubische Einkristall ($\eta = \infty$) mit periodischen Randbedingungen bestehend aus 4.000 Molekülen dar. Ein System dieser Größe weist bereits 24.000 unterschiedliche Transferintegrale zwischen nächsten Nachbarn auf. Es erlaubt aber noch die explizite Berechnung der Transferintegrale unter Berücksichtigung thermischer Effekte.

Ein alternatives Modell zur Beschreibung der Transferintegrale stellt die Parametrisierung dieser Größe als Funktion der Freiheitsgrade eines C_{60} -Dimers dar. Aufgrund der Symmetrie des C_{60} -Moleküls lassen sich – wie in Abb. 5.10A dargestellt – sechs Freiheitsgrade definieren: Der Schwerpunktabstand d , die Rotation der einzelnen Monomere um ihren Schwerpunkt beschrieben durch φ_1 und θ_1 sowie φ_2 und θ_2 sowie die Rotation der Monomere um die verbindende Achse τ . Die kleinste Symmetrieeinheit eines C_{60} -Moleküls stellt die im Inlett von Abb. 5.10B schematisch illustrierte Dreiecksfläche dar. Die Parameter φ_1 und θ_1 sind so definiert, dass sie eine Rotation entlang der Dreiecksseiten beschreiben. Im Folgenden wird die Dreiecksseite durch ein diskretes Gitter mit 5x5 Pixeln beschrieben. Abschätzungen für die Transferintegrale können durch eine sechs-dimensionale Interpolation zwischen den für das diskrete Gitter berechneten Werten gewonnen werden. Für das C_{60} -Dimer kommt es zur Brechung der Symmetrie, weswegen für das zweite Monomer die an der kurzen Dreiecksseite gespiegelte Fläche ebenfalls berücksichtigt werden muss.

Exemplarische Resultate sind für diese Fläche in Abb. 5.10B dargestellt. Für dieses Beispiel betragen die weiteren Parameter $d = 1$ nm, $\varphi_1 = 0$ und $\theta_1 = 0$. Folglich zeigt das Zentrum des Pentagons des ersten Monomers auf das zweite Monomer. Aufgrund der Symmetrie dieser Konfiguration ist das Transferintegral unabhängig von τ . Für diese Konfiguration schwankt das Transferintegral zwischen 15 meV und 33 meV, wobei das Minimum für die Konfiguration zwischen Zentrum-Pentagon und Zentrum-Hexagon vorliegt und das Maximum für die Konfiguration, wenn zwei Pentagon-Zentren aufeinander zeigen.

Gemäß der getroffenen Definitionen lässt sich das Transferintegral eines C_{60} -Dimers als Funktion der Freiheitsgrade ausdrücken. Abb. 5.11A zeigt das Resultat als Funktion des Schwerpunktabstands. Diese abstandsabhängige Verteilung der Transferintegrale ähnelt dem von Kwiatkowski *et al.* gewählten effektiven Modell zur Darstellung des Transferintegrals [90]. Basierend auf den Mittelwerten³⁰ lässt sich mittels Gleichung (5.10) eine effektive Darstellung bestimmen, die ausschließlich

³⁰ Eine Analyse basierend auf dem Median liefert ein nahezu identisches Resultat.

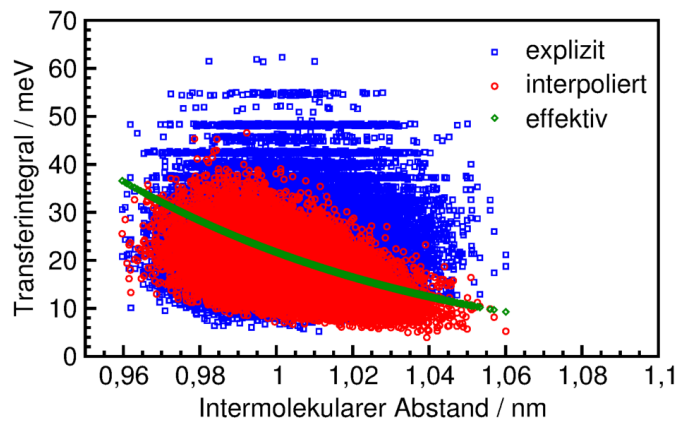


Abb. 5.12. Transferintegrale von C_{60} als Funktion des intermolekularen Abstands. Folgende Modelle wurden auf eine equilibrierte kristalline C_{60} -Morphologie angewandt: (1) explizite Berechnung, (2) Interpolation und (3) effektive Bestimmung nach Gleichung (5.10).

eine Funktion des intermolekularen Abstands ist (rote Kurve in Abb. 5.11A): $\varepsilon_{ij}(d_0) = 21,57 \text{ meV}$, $A = 12,50 \text{ nm}^{-2}$, $B = 13,47 \text{ nm}^{-1}$, $d_0 = 1,00 \text{ nm}$. Entgegen der von Kwiatkowski *et al.* verwendeten Normalverteilung um diese Mittelwertsfunktion zeigt sich auf der Grundlage der systematischen Parametrisierung eine davon abweichende Verteilung der Transferintegrale, wie exemplarisch für $d = 1,0 \text{ nm}$ in Abb. 5.11B zu sehen ist. Auffällig sind hierbei die über die Verteilung verstreuten sehr schmalen Peaks, welche Dimergeometrien höherer Symmetrie entsprechen.

Auf Grundlage dieser Untersuchungen lassen sich drei Ansätze für die Bestimmung der Transferintegrale formulieren, welche im Folgenden für das equilibrierte kristalline Testsystem verglichen werden:

- 1) Explizite Berechnung der Transferintegrale basierend auf der equilibrierten Struktur,
- 2) Extraktion der Freiheitsgrade und Bestimmung der Transferintegrale basierend auf einer Interpolation,
- 3) Extraktion des Schwerpunktabstands und Bestimmung anhand der effektiven Mittelwertsfunktion.

Dabei werden unterschiedliche Annahmen von den einzelnen Ansätzen gemacht. Der erste Ansatz berücksichtigt bei der Bestimmung der Transferintegrale sowohl Orientierungseffekte als auch die thermische Deformation der Moleküle. Grundlage der Ansätze 2 und 3 ist, dass sich die daraus folgende Variation der Transferintegrale über die Größe der Strukturen aufhebt. Durch die Rotation der C_{60} -Moleküle bei 300 K ist zudem eine Aufhebung des Orientierungseinflusses denkbar, was zu Modell 3 führt.

Für die Realisierung des zweiten Ansatzes ist die Bestimmung von d , φ_1 , θ_1 , φ_2 , θ_2 und τ für die equilibrierten Dimergeometrien in der Testmorphologie erforderlich. Dies erfolgt über den strukturellen Abgleich der equilibrierten Dimere mit einem Datensatz von Dimeren mit wohldefinierten Werten für d , φ_1 , θ_1 , φ_2 , θ_2 und τ . Variationen im Durchmesser der C_{60} -Monomere durch kollektive Atmungsmoden werden dabei durch eine Normierung des Moleküldurchmessers herausgerechnet.³¹

³¹ Die Parametrisierung der Transferintegrale entsprechend der Freiheitsgrade für das C_{60} -Dimer erfolgte für gleichbleibende C_{60} -Geometrien und damit fixierte Molekülradii. Innerhalb der MD-Simulation führen jedoch thermisch angeregte Atmungsmoden zu einer Variation des Molekülradius.

Die Verteilungen der mit den Modellen für das equilibrierte, kristalline Testsystem bestimmten Transferintegrale sind in Abb. 5.12 dargestellt. Beide Näherungsansätze liefern gegenüber der expliziten Berechnung der Transferintegrale im Mittel zu große Werte. Während Modell 1 ein mittleres Transferintegral von 17,9 meV ergibt, liegt dieses für Modell 2 bei 25,0 meV und für Modell 3 bei 21,4 meV. Überraschenderweise ist die mittlere Abweichung für das Interpolationsmodell gegenüber der expliziten Berechnung (9,5 meV) größer als die Anwendung einer effektiven abstandsabhängigen Gleichung (5,0 meV). Die Ursache hierfür besteht zum einen im Bruch der molekularen Symmetrie durch die Equilibrierung. Der Algorithmus zum Strukturabgleich zur Bestimmung der Freiheitsgrade φ_1 , θ_1 , φ_2 , θ_2 und τ bildet jedoch diese auf Dimergeometrien mit symmetrischer Geometrie ab, was zu einer Verfälschung führen kann. Diese starke Gewichtung symmetrischer Geometrien ist in Modell 3 abgeschwächt, sodass dieses Modell näher an den explizit berechneten Transferintegralen liegt. Zum anderen weisen die bei 300 K equilibrierten Moleküle im Mittel kleinere Durchmesser (7,08 Å) im Vergleich zu den relaxierten Molekülen (7,11 Å) auf. Dies führt zu einer weiteren systematischen Verkleinerung der Transferintegrale bei der expliziten Berechnung. Dieser Effekt kann durch eine Korrektur des Schwerpunktabstands in Modellen 2 und 3 ausgeglichen werden. Damit weist Modell 2 ein mittleres Transferintegral von 23,4 meV auf und Modell 3 einen Wert von 19,7 meV. Dieser liegt nah an der expliziten Parametrisierung, obgleich die explizite Berechnung eine deutliche Schwankung um diesen Mittelwert zwischen 5 und 62 meV aufweist, die nicht vom effektiven Modell reproduziert werden kann.

Fraglich ist an dieser Stelle, wie sich diese Unterschiede zwischen den Modellen zur Beschreibung der Transferintegrale auf die Elektronentransportstudien auswirken, zumal die Transferintegrale quadratisch in die Ratengleichungen eingehen. Im Folgenden wird die Elektronenmobilität für die equilibrierte, kristalline C_{60} -Morphologie mit den Ansätzen nach Gleichung (5.1), Gleichung (5.2) und Gleichung (5.4) ohne Polarisationsunordnung basierend auf den unterschiedlichen Transferintegralmodellen bestimmt. Es zeigt sich, dass sich die Resultate für die einzelnen Transferintegralmodelle nur vergleichsweise wenig unterscheiden. Unter Verwendung der Marcus-Levich-Jortner-Ratengleichung ergibt sich für Modell 1 eine mittlere Elektronenmobilität von $1,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, für Modell 2 ein Wert von $1,9 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und für Modell 3 ein Wert von $4,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Durch die identische analytische Abhängigkeit der Transportraten vom Transferintegral in Gleichungen (5.1), (5.2) und (5.4) ist dieser Trend für die unterschiedlichen Transportmodelle einheitlich.

Modell 2 liegt näher an Modell 1 als Modell 3, weil es eine ähnliche Verteilung der Transferintegrale erzeugt. Folglich erscheint für C_{60} der Effekt der thermischen Deformation der Moleküle auf das Transferintegral bezogen auf die Elektronenmobilität in der Tat vernachlässigbar. Die rein abstandsabhängige Beschreibung der Transferintegrale innerhalb von Modell 3 liefert hingegen eine um Faktor 4 vergrößerte Mobilität gegenüber der expliziten Berechnung in Modell 1. Dennoch wird im Folgenden dieses Modell auf der Grundlage von Gleichung (5.10) genutzt, weil sich die Orientierungsabhängigkeit der Transferintegrale für alle Strukturen einheitlich auf die Mobilität auswirken sollte und damit keine weiteren Einblicke in das Transportverhalten gewonnen werden.

Die Verteilungen der Transferintegrale polykristalliner C_{60} -Strukturen sowie der Grenzfälle $\eta = 1$ und $\eta = \infty$ unter Anwendung dieses Ansatzes sind in Abb. 5.13 dargestellt. Hierbei wurden Moleküle bis zu einem intermolekularen Abstand von 1,3 nm berücksichtigt. Eine Vergrößerung dieses Trennwerts bewirkt keine signifikante Veränderung der Resultate in den Transportsimulationen. Ähnlich zu den Beobachtungen für die Polarisationsverschiebung in Abb. 5.8A kommt es durch die Zunahme von Korngrenzen zu einer Verbreiterung der für $\eta = \infty$ beobachteten Gaußkurve. Dies hat eine leichte Verschiebung des Mittelwerts hin zu kleineren Werten sowie eine Vergrößerung der Standardabweichung zur Folge.

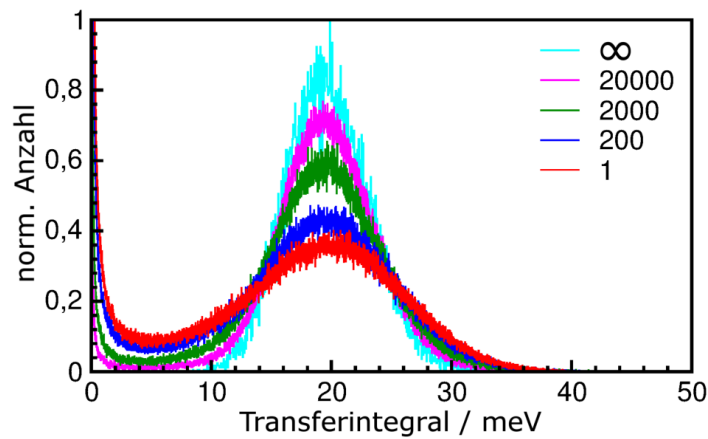


Abb. 5.13. Verteilungen der Transferintegrale für polykristalline C_{60} -Strukturen unter Variation der mittleren Korngröße η . Die Berechnung erfolgt unter Verwendung von Modell 3. Jede Kurve ist auf ihr Maximum normiert.

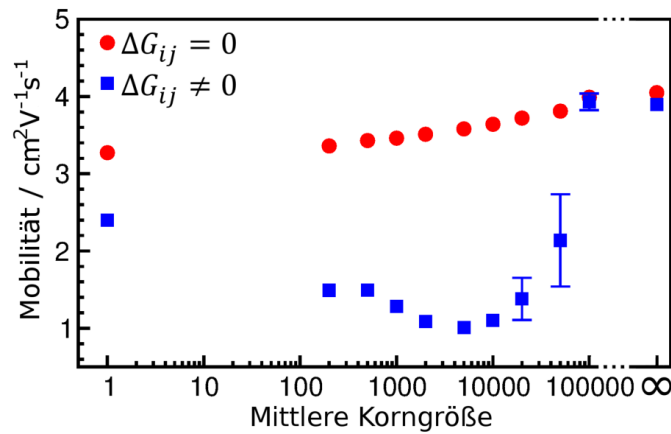


Abb. 5.14. Elektronenmobilität in C_{60} -Strukturen als Funktion der mittleren Korngröße. Die Berechnung erfolgte sowohl ohne (rote Kreise) als auch mit expliziter Berücksichtigung von Polarisierungseffekten (blaue Quadrate) unter Verwendung der Marcus-Levich-Jortner-Ratengleichung. Die Fehlerbalken verdeutlichen die Abweichung von isotropem Ladungstransport aufgrund der begrenzten Größe der simulierten Struktur.

Elektronentransport in polykristallinen C_{60} -Strukturen

Basierend auf den in den vorangestellten Paragraphen entwickelten Modellen für die Beschreibung der Orbitalenergien und Transferintegrale ist eine systematische Analyse der Elektronenmobilität in polykristallinen C_{60} -Strukturen möglich. Hierbei werden zuerst strukturelle und energetische Einflussfaktoren basierend auf Simulationen mit dem Marcus-Levich-Jortner-Modell (Gleichung (5.2)) diskutiert. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Resultate mit experimentellen Daten und eine Diskussion der verschiedenen Transportmodelle.

Abb. 5.14 zeigt die mittleren Elektronenmobilitäten als Funktion der mittleren Korngröße η mit und ohne Berücksichtigung von Polarisierungseffekten. Die Standardabweichungen verdeutlichen hierbei die Abweichung der räumlichen Verteilung der Mobilität von einer perfekten Sphäre. Ohne Berücksichtigung von Polarisierungseffekten ($\Delta G_{ij} = 0$) bleibt die Mobilität weitestgehend unverändert; sie ist maximal für den kristallinen Grenzfall $\eta = \infty$ mit $\mu = (4,05 \pm 0,01) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und minimal für den amorphen Grenzfall $\eta = 1$ mit $\mu = (3,27 \pm 0,02) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Für alle Simulationen weist die räumliche Verteilung der Mobilität $\mu(\theta, \varphi)$ eine nahezu rotationssymmetrische Gestalt auf. Dies entspricht einem isotropen Elektronentransport und deutet auf eine hinreichende Größe der

simulierten Filmausschnitte hin. Der leichte Abfall in der Mobilität mit der mittleren Korngröße ist auf den leichten Abfall in der Dichte zurückzuführen (vgl. Abb. 5.6). Daraus resultiert eine Verbreiterung der Verteilung der Transferintegrale, was mit einem leichten Abfall des mittleren Transferintegrals einhergeht (Abb. 5.13). Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit der Studie von Kwiatkowski *et al.*, bei der ebenfalls Polarisierungseffekte vernachlässigt werden [90].

Unter Berücksichtigung des expliziten Einflusses der strukturellen Ordnung auf die Energieniveaus durch Berechnung der Polarisationsverschiebungen ($\Delta G_{ij} \neq 0$) kommt es zu einer qualitativen und quantitativen Änderung der Abhängigkeit der Elektronenmobilität von der mittleren Korngröße. Entsprechend dem Maximum der energetischen Unordnung im Bereich zwischen $\eta = 1.000$ und $\eta = 10.000$ (Abb. 5.8) ergibt sich für diese Strukturen ein Minimum in der mittleren Elektronenmobilität von $\mu = (1,01 \pm 0,08) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Trotz der sphärischen Gestalt der Moleküle und der isotropen Transporteigenschaften zeigt sich eine Änderung der Mobilität um Faktor vier. Schrader *et al.* beobachteten für das nicht-sphärische Molekül DCV6T einen Abfall der Ladungsträgermobilität um mehrere Größenordnungen von der amorphen zur stärker geordneten smektischen Phase [276]. Dieses Molekül weist im Vergleich zu C_{60} eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Transferintegrale und eine erhöhte energetische Unordnung aufgrund der molekularen elektrostatischen Eigenschaften auf. Dies deutet auf eine mögliche größere Bedeutung der Resultate für nicht-sphärische Moleküle hin.

Es ist zudem hervorzuheben, dass die mit der Marcus-Levich-Jortner-Ratengleichung erzielten Ergebnisse auf der Größenordnung experimenteller Mobilitätswerte liegen [286, 300]. Im Gegensatz zu der von Kwiatkowski verwendeten Marcus-Ratengleichung beschreibt diese hochenergetische Moden quantenmechanisch. Transportsimulationen für polykristalline C_{60} -Strukturen basierend auf Marcus-Theorie zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten wie in Abb. 5.14 und führen zu systematisch kleineren Mobilitätswerten, welche ebenfalls quantitativ auf der Größenordnung experimenteller Werte liegen. Rechnungen gemäß Ratengleichung (5.4) führen hingegen zu einer systematischen Überschätzung der Elektronenmobilität bei ebenfalls gleichem qualitativem Verhalten. Stehr erhält in ihrer Doktorarbeit für Acene eine Überschätzung der Mobilitäten basierend auf Gleichung (5.2) und Gleichung (5.4), während die Marcus-Theorie aufgrund einer gegenseitigen Auslöschung von Fehlern in Form einer Überschätzung der Beiträge hochenergetischer Moden experimentellen Werten am nächsten kommt [290]. Bezogen auf die hier durchgeführten Transportsimulationen ist aber auch anzumerken, dass das verwendete effektive abstandsabhängige Modell zur Beschreibung der Transferintegrale zu einer Überschätzung der Mobilitäten führt.

Basierend auf dem Wachstumsalgorithmus und den entwickelten Modellen für die Beschreibung der Orbitalenergien und Transferintegrale konnte systematisch die Abhängigkeit der Elektronenmobilität von der mittleren Korngröße für C_{60} -Strukturen untersucht werden. Die verwendete Methodik erscheint allgemein anwendbar auf sphärische Moleküle unter der Voraussetzung, dass die Kristallstruktur bekannt ist. Gegebenenfalls ist für die Equilibrierung der polykristallinen Strukturen die Entwicklung eines Kraftfelds für die Molekularmechaniksimulationen notwendig.

Für die Bestimmung der Abstandsabhängigkeit der Transferintegrale sollte die von Kwiatkowski *et al.* genutzte Methode auf der Grundlage zufälliger repräsentativer Dimerstrukturen genügen [90]. Auch Methoden des Maschinellen Lernens erscheinen für die Bestimmung der Transferintegrale als vielversprechend, wie Lederer *et al.* für Pentacen demonstriert haben [301]. Die für C_{60} durchgeführte Parametrisierung der Transferintegrale als Funktion der Freiheitsgrade verlangt zu viele Rechenressourcen für eine systematische Analyse polykristalliner Strukturen sphärischer Moleküle. Die Berechnung der Polarisationsbeiträge unter Verwendung von Gleichung (5.7) erfordert die Kenntnis der molekularen Polarisierbarkeit. Diese kann zum Beispiel auf der Grundlage von

UPS-Messungen abgeschätzt oder mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen bestimmt werden [302].

Die Erweiterung der Transportmodelle auf nicht-sphärische Moleküle übersteigt den Umfang dieser Dissertationsschrift und ist Aufgabe zukünftiger Forschungsarbeiten. Eine wesentliche Voraussetzung für Transportstudien in polykristallinen Filmen stellt die Verallgemeinerung des Wachstumsalgorithmus dar. Dies wird in den folgenden Abschnitten für unterschiedliche Modellsysteme diskutiert.

5.4 Anwendung auf nicht-sphärische Moleküle am Beispiel von Pentacen

Zuerst wird die Anwendung des Wachstumsalgorithmus zur Konstruktion polykristalliner Strukturen nicht-sphärischer Moleküle am Beispiel der Holmes-Kristallstruktur von Pentacen demonstriert [303]. Diese ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die triklone Einheitszelle weist zwei Basismoleküle auf, die sich in ihrer Orientierung bezogen auf ihren Schwerpunkt unterscheiden und das für viele organische Materialien typische Fischgrätenmuster bilden. Entsprechend dieser Kristallstruktur kann die Umgebung jedes Moleküls innerhalb des Wachstumsalgorithmus durch acht nächste Nachbarn repräsentiert werden: vier Moleküle mit gleicher Orientierung bei $(\pm a | 0 | 0)$ und $(0 | 0 | \pm c)$ sowie vier Moleküle mit alternativer Orientierung bei $(\pm a/2 | \pm b/2 | 0)$.

Das Überlappkriterium für nicht-sphärische Moleküle kann über die Einführung kritischer interatomarer Abstände realisiert werden. Für Pentacen finden im Folgenden $d_{CC} = 2,8 \text{ \AA}$, $d_{CH} = 1,4 \text{ \AA}$ und $d_{HH} = 1,1 \text{ \AA}$ Anwendung.

Das Wachstumskriterium wird empirisch an die Energetik der Holmes-Kristallstruktur angepasst. Aufgrund optimierter intermolekularer Wechselwirkungen entlang der Richtung der π - π -Stapelung sei p_a gleich 1. Folglich ist entlang dieser Richtung Kristallwachstum immer erlaubt, wenn Molekülüberlapp ausgeschlossen werden kann. Entlang ab -Richtung erscheint Kristallwachstum bereits energetisch ungünstiger, was über $p_{ab} = 0,25$ berücksichtigt wird. Entlang c -Richtung weisen die Moleküle nur schwache Wechselwirkungen auf, weswegen $p_c = 0,1$ genutzt wird. Sollte es folglich zu Kristallwachstum in c -Richtung kommen, werden aufgrund der höheren Wachstumswahrscheinlichkeiten entlang anderer Richtungen ausgedehnte π - π -Stapel erzeugt. Mit Hilfe dieser Parameter kommt es zur Bildung energetisch kompakter Kristallite ohne explizite Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen. Des Weiteren sei angemerkt, dass mit Hilfe der empirischen Wachstumswahrscheinlichkeiten die Kristallitformen variiert werden können, um beispielsweise die lamellenartigen Kristallite von Pentacen zu reproduzieren [304]. Die im Folgenden analysierten Strukturgrößen sind jedoch noch zu klein, um merkliche Unterschiede gegenüber Strukturen mit anderen Werten für p_i aufzuweisen. Realistische Werte für die Wachstumswahrscheinlichkeiten können aus quantenchemischen Rechnungen auf der Basis der Kristallstrukturen bestimmt werden.

Wie bereits für C_{60} beobachtet werden konnte, führt eine Verkürzung der experimentellen intermolekularen Abstände innerhalb eines Korrekturansatzes zu einer verbesserten Erhaltung der vorgegeben strukturellen Ordnung während der Equilibrierung. Entsprechend wird für Pentacen der Korrekturansatz mit $s = 0,94$ auf alle Gittervektoren angewandt.

Basierend auf diesen Anpassungen lassen sich Pentacen-Strukturen mit bestimmten mittleren Korngrößen η erzeugen. Dabei führt das Überlappkriterium auf der Grundlage kritischer interatomarer Abstände zu einer Vergrößerung des Rechenaufwands, der sich in einer etwas schlechteren empirischen Skalierung von $N^{1,4}$ bemerkbar macht. Es sollte aber an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass weiterhin als einziger Input die Kristallstruktur und darauf aufbauend empirische

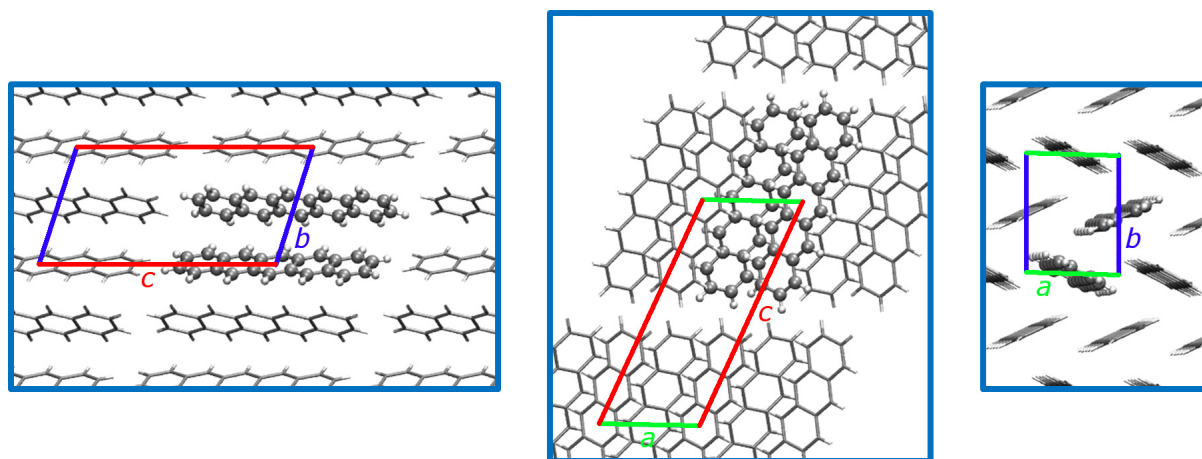


Abb. 5.15. Triklone Holmes-Kristallstruktur von Pentacen. Die Kristallstruktur ist durch folgende Gitterparameter gekennzeichnet: $a = 6,275 \text{ \AA}$, $b = 7,714 \text{ \AA}$, $c = 16,104 \text{ \AA}$, $\alpha = 108,10^\circ$, $\beta = 113,84^\circ$, $\gamma = 84,52^\circ$.

Wachstumswahrscheinlichkeiten dienen. Exemplarische Strukturen mit etwa 100.000 Molekülen sind in Abb. 5.16A-C aufgeführt. Erneut gewährleistet der Wachstumsalgorithmus die Konstruktion defektfreier Kristallite unterschiedlicher Größe. Mit dem Geometrie-basierten Überlappkriterium und der zufälligen Position und Orientierung der Kristallite gehen erneut relativ breite Korngrenzen einher, deren Korrektur das Ziel der Equilibrierung darstellt.

Die Equilibrierung erfolgt für Pentacen unter Nutzung des OPLS-AA Kraftfelds [150, 151]. Durch die geringe Ausbildung atomarer Ladungen des neutralen Pentacen-Moleküls kann über eine Vernachlässigung der Atomladungen eine Reduktion der Rechenressourcen erzielt werden. Um die Genauigkeit des Kraftfeldes zu testen, wurde eine kristalline Superzelle mit 4.000 Molekülen im NpT Ensemble equilibriert. Die experimentellen Gittervektoren werden dabei wiedergegeben und es kommt zu einer Überschätzung des Einheitszellenvolumens von nur 4 %. Das bedeutet gleichzeitig, dass das Kraftfeld die anziehenden intermolekularen Wechselwirkungen leicht unterschätzt. Simulationen mit atomaren Ladungen ergaben keine Verbesserung des Resultats. Diese equilibrierte Struktur entspricht im Folgenden einer mittleren Korngröße von $\eta = \infty$; das heißt, es handelt sich um einen Einkristall.

Wie bereits für C_{60} beobachtet werden konnte, führt eine Ein-Schritt-Equilibrierung im NpT-Ensemble auch für polykristalline Pentacen-Strukturen zu einem vollständigen Aufschmelzen der strukturellen Ordnung analog zur Methode der simulierten Abkühlung. Die dabei erhaltene Morphologie weist im Gegensatz zu C_{60} keine Fernordnung auf und kann als vollständig amorph angesehen werden ($\eta = 1$).

Bei Anwendung der Zwei-Schritt-Equilibrierung analog zu C_{60} kann der Verlust struktureller Ordnung unterbunden werden. Wie in Abb. 5.16D-F zu erkennen ist, führt die erste Equilibrierung im NVT-Ensemble zu einem kontrollierten Schmelzen der kristallinen Ordnung an den Korngrenzen und zu einem Auffüllen dieser mit Molekülen. Dabei ist der Verlust struktureller Ordnung innerhalb der Kristallite größer als bei C_{60} . In Abb. 5.16E und 5.16F sind größere amorphe Raumbereiche zu erkennen.

Im zweiten Equilibrierungsschritt, der Simulation im NpT-Ensemble, werden die Strukturen komprimiert. Damit geht eine teilweise Wiederherstellung der strukturellen Ordnung an den Korngrenzen einher (Abb. 5.16G-I). Folglich erlaubt eine Anwendung des Wachstumsalgorithmus in Kombina-

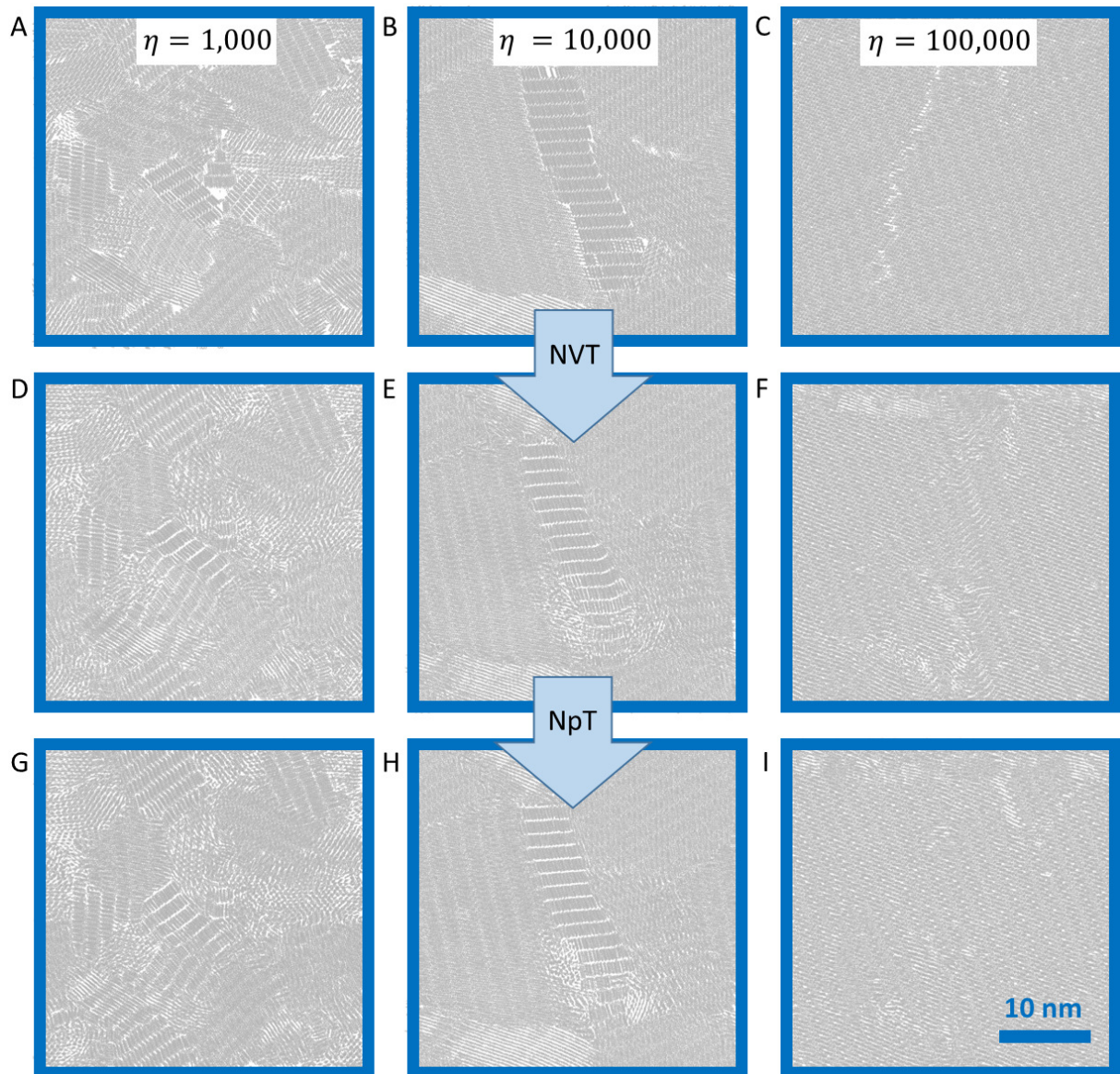


Abb. 5.16. Repräsentative Pentacen-Strukturen unter Variation der mittleren Korngröße η . (A - C) Strukturen erzeugt mit dem Wachstumsalgorithmus, (D - F) nach der ersten Equilibrierung im NVT-Ensemble und (G - I) nach der abschließenden Equilibrierung im NpT-Ensemble. Zur besseren Sichtbarkeit wurden nur die ersten Pentacen-Lagen abgebildet. Die Systeme weisen eine Größe von etwa $35 \times 35 \times 35 \text{ nm}^3$ mit ungefähr 100.000 Molekülen auf.

tion mit einer Zwei-Schritt-Equilibrierung die Konstruktion polykristalliner Pentacen-Strukturen mit variabler struktureller Ordnung. Die Dichte der equilibrierten Strukturen steigt dabei kontinuierlich mit wachsender mittlerer Korngröße η von $2,65 \text{ nm}^{-3}$ ($\eta = 0$) auf $2,82 \text{ nm}^{-3}$ ($\eta = \infty$) an. Die Paarverteilungsfunktionen für diese Morphologien geben für Pentacen aufgrund der Anisotropie der Kristallstruktur keinen Aufschluss über die im System vorhandene strukturelle Ordnung und erscheinen weitestgehend merkmalslos.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es bei der Equilibrierung von Pentacen-Strukturen mit relativ großer mittlerer Korngröße zur Erzeugung lokaler Kristalldefekte kommt, wie in Abb. 5.16I für $\eta = 100.000$ zu erkennen ist. Diese Defekte könnten durch das Kraftfeld entstehen, da es nicht explizit für Pentacen optimiert wurde. Allerdings erscheinen diese Defekte nicht als unrealistisch, weil auch in experimentellen Studien zu polykristallinen Strukturen mit größeren Nanokristalliten lokale Defekte beobachtet wurden [305].

5.5 Anwendung auf n-dotierte C_{60} -Strukturen

Nachdem die Funktionsweise des Wachstumsalgorithmus in den vorangegangenen Abschnitten erfolgreich für polykristalline Strukturen sphärischer und nicht-sphärischer Moleküle demonstriert wurde, widmet sich dieser Abschnitt der Verallgemeinerung der Methodik auf n-dotierte C_{60} -Strukturen. Als Dotant dient dabei 2-Cyc-DMBI, welches in Abb. 1.3 dargestellt ist [306]. Für mit 2-Cyc-DMBI n-dotierte C_{60} -Filme konnte eine Leitfähigkeit von 12 S cm^{-1} bei einer Dotierkonzentration von $\rho_{\text{Dot}} = 26 \text{ mol\%}$ bei Raumtemperatur gemessen werden. Für ein verbessertes Verständnis von Dotierungsprozessen ist eine Konstruktion von Strukturen unter Variation der Dotierkonzentration notwendig.

Im Folgenden werde angenommen, dass C_{60} gegenüber dem Dotanten analog zu Kapitel 4 eine dominante Matrixphase ausbildet. Das heißt, dass die Dotierkonzentration ρ_{Dot} unterhalb von 10 mol\% liegt. Derartige Dotierkonzentrationen genügen bereits, um die Leitfähigkeit von C_{60} deutlich zu steigern [6]. Für diesen Fall sind zwei Szenarien denkbar: (i) Die Dotanten unterbinden die Ausbildung einer strukturellen Ordnung der C_{60} -Moleküle und der Film stellt einen amorphen Blend dar oder (ii) die C_{60} -Moleküle bilden einen polykristallinen Film in den die Dotanten eingebettet sind. Innerhalb des zweiten Szenarios ist neben der Dotierkonzentration eine strukturelle Variation der mittleren Korngröße η der C_{60} -Kristallite denkbar.

Für die Bildung amorpher Mischstrukturen kann auf die Weiterentwicklung des Wachstumsalgorithmus verzichtet werden, weil derartige Strukturen mit geringerem Aufwand konstruiert werden können. Als Input dienen die angestrebte Anzahl an C_{60} -Molekülen $N_{C_{60}}$ und die Anzahl an Dotanten N_{Dot} . Es werden initial die Dotanten auf willkürliche Gitterpunkte eines kubisch-flächenzentriertes Gitters gesetzt. Die verbliebenen Gitterpunkte werden von C_{60} -Molekülen eingenommen. Mit einer Gitterkonstante von $a = 1,6 \text{ nm}$ kann dabei Molekülüberlapp vermieden werden. Eine repräsentative Ausgangsstruktur mit $\rho_{\text{Dot}} = 1 \text{ mol\%}$ ($N_{C_{60}} \approx 100.000$) ist in Abb. 5.17A dargestellt.

Anschließend erfolgt eine Equilibrierung gemäß der Ein-Schritt-Equilibrierung. Für C_{60} wird erneut das Martini-Kraftfeld genutzt, während für 2-Cyc-DMBI ein für dieses Molekül erweitertes OPLS-AA-Kraftfeld angewandt wird. Unter der Annahme, dass die Dotierung nur geringfügige Auswirkungen auf die Morphologie hat, wird ein Ladungstransfer zwischen den Dotanten und der Matrix bei der Equilibrierung vernachlässigt. Gleichzeitig werden die atomaren Ladungen für 2-Cyc-DMBI gleich 0 gesetzt, was eine Reduktion des Rechenaufwands zur Folge hat und die Konstruktion größerer Strukturen ermöglicht.

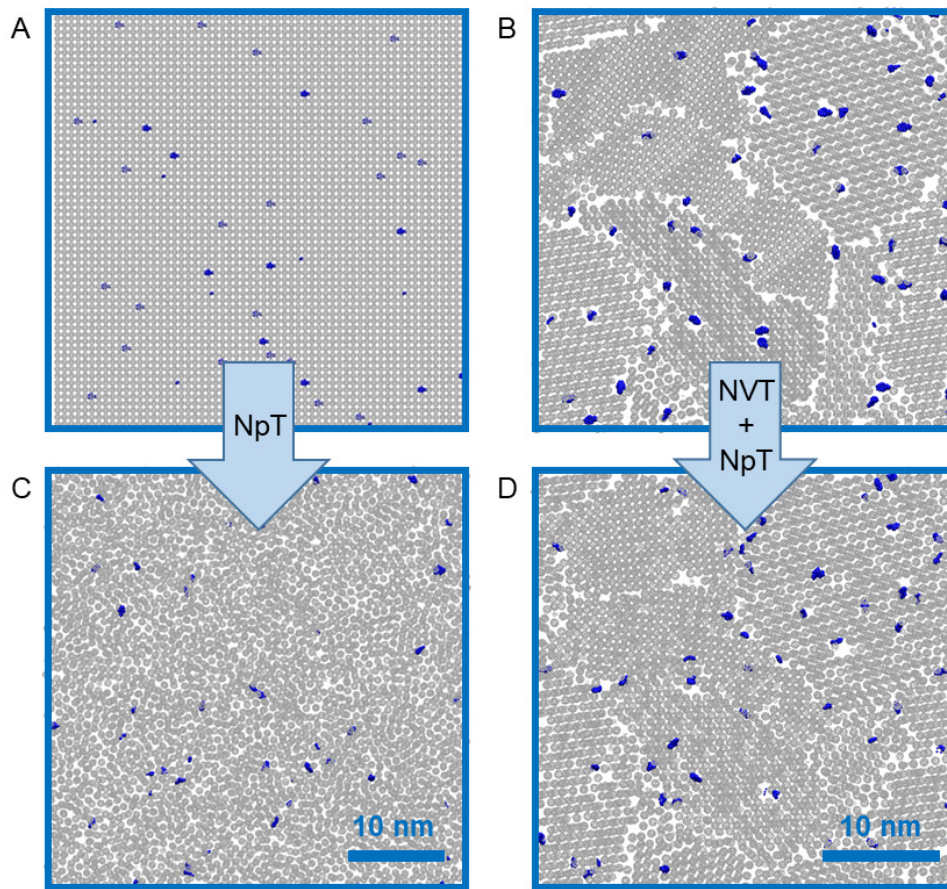


Abb. 5.17. Repräsentative n -dotierte C_{60} -Strukturen. (A) Initiale Struktur für die Konstruktion dotierter Strukturen mit amorphem Matrixmaterial mit $\rho_{\text{Dot}} = 1 \text{ mol\%}$ ($N_{C_{60}} \approx 100.000$). (B) Initiale Struktur mit polykristallinem Matrixmaterial konstruiert mit dem Wachstumsalgorithmus mit $\rho_{\text{Dot}} \approx 1,3 \text{ mol\%}$ ($N_{C_{60}} \approx 67.000$, $\eta \approx 5.000$). (C) Struktur in (A) nach Anwendung der Ein-Schritt-Equilibration im NpT-Ensemble. Diese weist eine Größe von etwa $44 \times 44 \times 44 \text{ nm}^3$ auf. (D) Struktur in (B) nach Anwendung der Zwei-Schritt-Equilibration. Diese weist eine Größe von etwa $37 \times 37 \times 37 \text{ nm}^3$ auf. Zur besseren Sichtbarkeit wurden nur die ersten Moleküllagen abgebildet und die Dotanten blau eingefärbt.

Abb. 5.17C zeigt die equilibrierte Struktur mit $\rho_{\text{Dot}} = 1 \text{ mol\%}$. Während in der Ausgangsstruktur noch alle Dotanten und C_{60} -Moleküle einheitlich ausgerichtet sind, kann die equilibrierte Struktur entsprechend der willkürlich erscheinenden Ausrichtung der Moleküle als unabhängig von dieser Struktur angesehen werden. Zudem weist die equilibrierte Struktur eine dichte Packung ohne Ausbildung langreichweitiger Ordnung auf. Die Dichte beträgt $1,29 \text{ nm}^{-3}$ und entspricht damit näherungsweise der Dichte ungeordneter reiner C_{60} -Strukturen in Abschnitt 5.3.

Dem entgegengesetzt können dotierte polykristalline Strukturen auf der Grundlage einer Weiterentwicklung des Wachstumsalgorithmus konstruiert werden. Als zusätzlicher Input ist die gewünschte mittlere Korngröße η festzulegen. Eine Umgebungsdefinition ist nur für C_{60} notwendig, weil die Dotierkonzentration zu gering für eine geordnete Agglomeration der Dotanten ist. Hierfür werden die bereits in Unterabschnitt 5.3.1 verwendeten Angaben zur Reproduktion der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur von C_{60} genutzt.

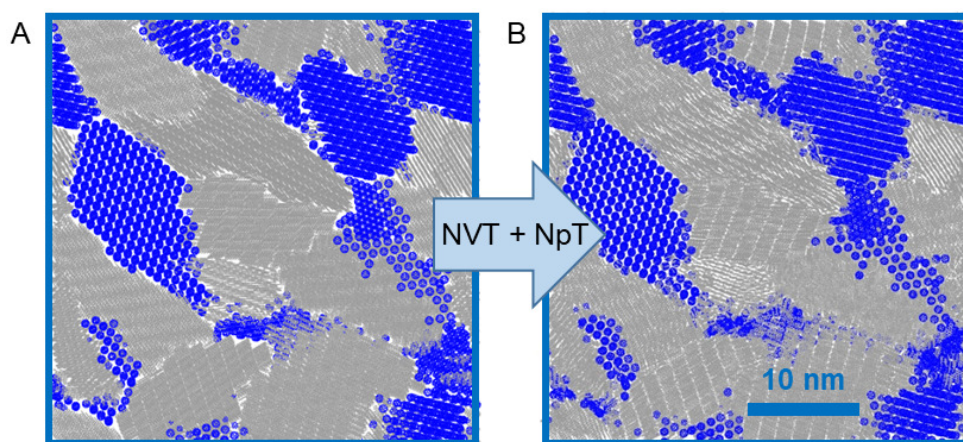


Abb. 5.18. Konstruktion einer polykristallinen C_{60} -Pentacen-Mischstruktur. (A) Exemplarische Mischstruktur erzeugt durch den Wachstumsalgorithmus. (B) Equilibrierte Struktur nach der Anwendung einer zweischrittigen Equilibrierung (NVT+NpT). Das Mischverhältnis beträgt 1:2. Zur besseren Sichtbarkeit wurden nur die ersten Moleküllagen abgebildet und die C_{60} -Moleküle blau eingefärbt. Die Systeme weisen eine Größe von etwa $38 \times 38 \times 38 \text{ nm}^3$ auf.

Die Definition des Überlappkriteriums erfolgt durch die Anwesenheit der Dotanten nicht mehr unter Ausnutzung der sphärischen Gestalt von C_{60} . Stattdessen wird, analog zu Abschnitt 5.4, ein kritischer interatomarer Abstand von $d_{\text{krit}} = 0,21 \text{ nm}$ genutzt, um Molekülüberlapp zu verhindern. Durch die Verwendung von C_{60} als Matrixmaterial entfällt erneut das Wachstumskriterium ($p_i = 1$), um isotropes Wachstum der Kristallite zu simulieren.

Der Wachstumsalgorithmus startet mit einer Platzierung der N_{Dot} Dotanten auf beliebigen Positionen im Raum unter Berücksichtigung des Überlappkriteriums. Anschließend beginnt der Wachstumsalgorithmus für die C_{60} -Kristallite, die um die Dotanten herumwachsen. Eine exemplarische Struktur mit etwa 67.000 C_{60} -Molekülen ($\rho_{\text{Dot}} \approx 1,3 \text{ mol\%}$, $\eta \approx 5.000$) ist in Abb. 5.17B dargestellt. Neben dem bereits bekannten Problem der breiten Korngrenzen zwischen den C_{60} -Kristalliten sind die Dotanten noch wenig in die C_{60} -Matrix eingebettet.

Um dies zu korrigieren und Strukturen unter realistischen thermodynamischen Bedingungen (300 K, 1 atm) zu erhalten, wird die Struktur unter Anwendung der Zwei-Schritt-Equilibrierung simuliert. Wie in Abb. 5.17D zu erkennen ist, wirkt sich die Equilibrierung auch auf die dotierte Struktur analog zu den reinen Strukturen aus. Das heißt, die vorgegebene mittlere Korngröße und Ordnung bleiben weitestgehend erhalten. Zudem verdichten sich die Strukturen, sodass die Kristallite kontinuierliche Übergänge an den Korngrenzen aufweisen. Dotanten befinden sich entweder an Korngrenzen oder sorgen für lokale amorphe Bereiche innerhalb der Kristallite. Die Dichte der equilibrierten polykristallinen Struktur ist mit $1,33 \text{ nm}^{-3}$ gegenüber der amorphen Mischstruktur erhöht.

Mit den in diesem Abschnitt gezeigten Methoden kann systematisch eine große Variation dotierter Filmausschnitte erzeugt werden, was eine Grundlage für zukünftige Forschungsarbeiten zu Energielandschaft und Ladungstransport in dotierten organischen Filmen bietet.

5.6 Anwendung auf C_{60} -Pentacen-Mischstrukturen

Basierend auf der im vorangegangenen Abschnitt präsentierten Abwandlung des Wachstumsalgorithmus ist auch die Konstruktion von Donator-Akzeptor-Mischschichten möglich. Dabei ist es denkbar, dass die einzelnen Materialspezies entweder amorphe oder nanokristalline Domänen bilden. Eine

Machbarkeitsstudie soll für eine C₆₀-Pentacen-Mischstruktur durchgeführt werden. Dabei sollen beide Materialien nanokristalline Domänen ausbilden, weil dies das anspruchsvollste Szenario für den Wachstumsalgorithmus darstellt und beide Materialien bei Coevaporation eine ausgeprägte Phasentrennung aufweisen [307]. Pentacen ordnet sich erneut in der Holmes-Kristallstruktur und C₆₀ in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur. Folglich können die bereits in den vorangegangenen Abschnitten genutzten Parameter für Umgebung, Überlapp- und Wachstumskriterium genutzt werden.

Für beide Spezies wird zu Beginn eine angestrebte Molekülanzahl sowie mittlere Korngröße definiert, woraus sich die jeweilige Anzahl an Kristallitzentren ergibt. Zuerst werden alle Kristallitzentren für C₆₀ an zufällig gewählten Positionen in der Box gesetzt, anschließend geschieht dies für Pentacen. Dies erfolgt jeweils unter Berücksichtigung des Überlappkriteriums. Anschließend wachsen alle Kristallite simultan, bis die Box gänzlich mit Molekülen gefüllt ist. In Abb. 5.18A ist eine exemplarische Struktur mit etwa 36.500 C₆₀ und 73.000 Pentacen-Molekülen dargestellt, wobei die jeweilige mittlere Korngröße bei $\eta_{C60} \approx 3.500$ und $\eta_{PEN} \approx 7.000$ liegt.

Die initiale Struktur weist erneut breite Korngrenzen auf, sodass sich an den Wachstumsalgorithmus eine Zwei-Schritt-Equilibrierung anschließt. Abb. 5.18B zeigt die sich dabei ergebende Struktur. Die breiten Korngrenzen werden durch die Equilibrierung behoben, indem sich die Struktur verdichtet. Es fällt auf, dass die Pentacen-Kristallite schmale ungeordnete Randbereiche aufweisen, während die C₆₀-Kristallite auch an den Korngrenzen zu Pentacen ihre Ordnung behalten. Dies kann auf eine höhere Bindungsenergie der Moleküle im kubisch-flächenzentrierten Gitter zurückgeführt werden.

Insgesamt stellt der Wachstumsalgorithmus eine Grundlage für die Konstruktion molekularer Mischstrukturen mit kristallinen Anteilen dar, obgleich die hier aufgezeigten Strukturen vielmehr Modellcharakter aufweisen, als dass sie eine Reproduktion experimenteller Filmausschnitte zum Ziel haben [307]. Hierfür sind weitere Anpassungen des Algorithmus notwendig.

5.7 Zusammenfassung: Systematische Studie polykristalliner Strukturen durch statistischen Wachstumsalgorithmus

Zwischen amorphen Filmen und Einkristallen liegt eine große Strukturvielfalt, die aus dem Zusammenspiel von molekularen Eigenschaften und Prozessparametern während der Filmbildung entsteht und Einfluss auf die Performanz des Bauelements nimmt. Zum Beispiel kann die Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit von der Ordnung im Film um mehrere Größenordnungen variieren [304]. Für ein systematisches Verständnis dieser Prozesse braucht es sowohl Methoden zur Konstruktion repräsentativer polykristalliner Filmausschnitte als auch Modelle zur Beschreibung der Transportparameter in diesen Strukturen.

Mit dem präsentierten Wachstumsalgorithmus in Kombination mit einer Zwei-Schritt-Equilibrierung kann die Strukturkonstruktion für eine Vielzahl von Molekülen und Molekülverbindungen realisiert werden. Die geringe Zahl an nötigen Annahmen innerhalb des Wachstumsprozess ist ein großer Vorteil, wodurch sich eine Vielzahl von Strukturen – polykristalline Systeme sphärischer und nicht-sphärischer Moleküle, dotierte Strukturen und Mischstrukturen – mit geringfügigen Anpassungen am Algorithmus herstellen lässt.

In den konstruierten Filmausschnitten lässt sich die mittlere Korngröße η über die Anzahl an Kristalliten $N_{\text{Kristallit}}$ und die Kantenlänge der kubischen Box l zielgerichtet variieren. Voraussetzung für die Konstruktion der Strukturen ist die Kenntnis der kristallinen Ordnung in den Kristalliten.

Hierfür können experimentelle Kristallstrukturdaten oder Daten aus Kristallstruktur-Simulationen genutzt werden. Weil der Wachstumsalgorithmus ausschließlich geometrische Kriterien beachtet, benötigt er vergleichsweise geringe Rechenressourcen. In Verbindung mit der Equilibrierung auf der Grundlage von Molekularmechaniksimulationen lassen sich so experimentell relevante Strukturen mit Ausdehnungen von bis zu $50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$ erzeugen.

Auf der Grundlage der Methode sind vielfältige Weiterentwicklungen denkbar und notwendig. Im Folgenden wird eine Auswahl an als besonders wichtig geltenden zukünftigen Forschungsfragen präsentiert:

- 1) Vielfältige äußere Einflussgrößen bestimmen die Filmstruktur [64, 88, 286, 304]. Bisher lässt die Methodik keine Verbindung zwischen Ordnung im Filmausschnitt und diesen Einflussgrößen zu. Insbesondere das Substrat beeinflusst maßgeblich den Film – angefangen von der Orientierung bezüglich des Substrats. Hier ist eine Weiterentwicklung der Wachstumsbedingungen in Abstimmung mit experimentellen Resultaten sinnvoll. So könnte der Wachstumsalgorithmus auch aufbauend auf zusätzlichen geometrischen Bedingungen den Prozess der Filmbildung reproduzieren.
- 2) Polykristalline Filme organischer Materialien sind nicht zwingend kompakt wie in den bisher konstruierten Strukturen [286]. Stattdessen können zwischen den Kristalliten Hohlräume entstehen [304]. Derartige Filme wurden theoretisch noch nicht erfasst. Dies liegt vor allem an den dafür notwendigen Größenordnungen, welche auch die in den exemplarischen Strukturen erreichten Längenskalen übersteigen. Einen Zugang zu diesen Strukturen kann perspektivisch die hier vorgestellte Methodik bei besserer Computerinfrastruktur bieten. Über eine Verdichtung der Kristallstruktur im Wachstumsalgorithmus konnte die Erhaltung der Ordnung innerhalb der Equilibrierung beobachtet werden. Umgekehrt entstanden während der MD-Simulationen durch eine künstliche Verlängerung der Gittervektoren Hohlräume in den Strukturen.
- 3) Die bisher präsentierten Strukturen weisen relativ schmale amorphe Bereiche zwischen den einzelnen Kristalliten auf. Daraus resultiert für C_{60} -Strukturen die recht starke Unterscheidung bezüglich der Energieniveaus in Moleküle im Inneren von Kristalliten oder an Korngrenzen. Durch eine Anpassung der Simulationszeiten in der Zwei-Schritt-Equilibrierung als auch durch Anpassungen im Wachstumsalgorithmus lässt sich die Ausprägung der Zwischenbereiche variieren. Zum Beispiel ist eine nach außen hin abnehmende Ordnung in den Kristalliten innerhalb des Wachstumsalgorithmus denkbar – insbesondere bei der Konstruktion von Mischsystemen. Der Anteil amorpher Zwischenbereiche wäre, neben der mittleren Korngröße η , ein weiteres Maß zur Charakterisierung polykristalliner Strukturen. Damit sollte ebenfalls eine Vergrößerung der simulierten Filmausschnitte einhergehen.
- 4) Mit der Einführung des Wachstumskriteriums existiert die Möglichkeit der Variation der Kristallitformen. Testrechnungen unter Variation der Wachstumswahrscheinlichkeiten p_i haben für Pentacen-Strukturen keine deutlichen Unterschiede in der Form der Kristallite gezeigt. Dies ist auf die für derartige Anwendungen recht klein erscheinende Systemgröße zurückzuführen. Auch hierzu bieten sich zukünftige Studien an.

Der Wachstumsalgorithmus stellt damit einen Schritt hin zur systematischen theoretischen Untersuchung polykristalliner Strukturen dar. Die Filmausschnitte können als vergleichsweise weit entfernt vom Substrat und innerhalb möglicher polykristalliner Substrukturen von Filmen mit Hohlräumen angesehen werden. Damit erlauben sie bereits eine Untersuchung der Bedeutung von Korngrenzen für den Ladungstransport.

Für die Durchführung von Transportsimulationen ist zudem die Verknüpfung der erzeugten Strukturen mit Einzelmolekülstudien und Clusteranalysen notwendig. So wurden für C_{60} Modelle entwickelt, um die Lage der Orbitalenergien sowie die Transferintegrale zu beschreiben. Für C_{60} kann die umgebungsabhängige Polarisationsverschiebung der Energieniveaus allein auf der Grundlage der Molekülpositionen und der molekularen Polarisierbarkeit bestimmt werden. Für komplexere, nicht-sphärische Moleküle sind Weiterentwicklungen der Modelle unter Einbeziehung des Kristallfelds notwendig. Diese können beispielsweise ausgehend von Einzelmolekülrechnungen zu den elektrostatischen Eigenschaften der Moleküle entwickelt werden. Damit verbunden ist die systematische Analyse der Energielandschaft in polykristallinen reinen und gemischten Filmen, welche abseits der Transportsimulationen ein für die Optimierung organischer Bauelemente relevantes Feld darstellt [6, 16, 85].

Die sphärische Gestalt von C_{60} erlaubt eine Bestimmung des Transferintegrals allein auf der Grundlage des intermolekularen Abstands. Für nicht-sphärische Modelle gestaltet sich die Parametrisierung des Transferintegrals deutlich komplexer. Hier müssen für polykristalline Strukturen noch geeignete Ansätze entwickelt werden. Weil die Größenordnung des Transferintegrals entscheidender ist als der genaue Zahlenwert, wäre eine explizite Bestimmung der Transferintegrale in den Strukturen auf der Grundlage von ZINDO denkbar [276, 299]. Eine geeignetere Alternative stellt die Nutzung von Methoden Maschinellen Lernens zur Bestimmung der Transferintegrale dar [93, 301].

Durch eine Anwendung dieser Modelle auf polykristalline C_{60} -Strukturen war eine systematische Untersuchung des Elektronentransports in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße η inklusive der Grenzfälle einer amorphen und einer kristallinen Struktur möglich. Dabei zeigte sich durch die Berücksichtigung von Polarisierungseffekten ein qualitativ anderes Verhalten der Elektronenmobilität im Vergleich zu den Studien von Kwiatkowski *et al.* [90]. Trotz der sphärischen Gestalt der Moleküle und daraus resultierender isotroper elektrostatischer Eigenschaften beschränken Korngrenzen den Ladungstransport. Entsprechend wurden niedrigste Elektronenmobilitäten für polykristalline Strukturen mittlerer Korngrößen beobachtet. Es zeigt sich, dass für Ladungstransport strukturelle Homogenität wichtiger ist als langreichweitige Ordnung. Sowohl der kristalline als auch der amorphe Grenzfall zeigen eine homogene, Gauß-förmige Verteilung der Energieniveaus. Im Gegensatz hierzu stehen in polykristallinen Strukturen Energieniveaus von Molekülen in Kristalliten Energieniveaus von Molekülen in amorphen Zwischenbereichen gegenüber. Die Korngrenzen bilden durch diese Energiedifferenzen eine entscheidende Barriere beim Ladungstransport. Hieran sollte eine Studie zum Ladungstransport in Abhängigkeit von der Ausdehnung der amorphen Zwischenbereiche anknüpfen.

Abseits der Verbesserung des Wachstumsalgorithmus im Sinne der Reproduktion experimenteller Filmstrukturen bietet die Methodik die Möglichkeit, polykristalline Strukturen systematisch zu variieren und die daraus folgenden Auswirkungen auf die Energielandschaft und den Ladungstransport zu untersuchen. In Verbindung mit Studien auf molekularer Ebene zur Lage der Energieniveaus, den elektrostatischen Eigenschaften, den Elektron-Phonon-Kopplungen sowie den Transferintegralen kann dies neue Designregeln für verbesserte Materialien hervorbringen.

6 Zusammenfassung und Ausblick: Hierarchisches Verständnis molekularer Effekte

„Science never solves a problem without creating ten more.“

George Bernard Shaw (1856 - 1950)

Hierarchische Materialsimulationen können helfen, die Geschichte organischer Halbleiter weiter zu schreiben: Angefangen bei den einzelnen Molekülen und ihren Eigenschaften in Gasphase über intermolekulare Wechselwirkungen und ihre Auswirkungen auf Energielandschaft oder Absorption hin zur Filmbildung. Über die Systematik der Studien konnten neue Einblicke in die Funktionsweise der Materialien gewonnen und darauf aufbauend Designstrategien entwickelt werden. Doch am Ende einer Forschungsarbeit stehen selten Antworten, sondern vor allem neue Forschungsfragen.

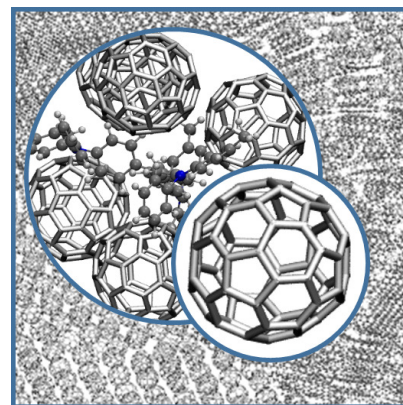


Abb. 6.1. Schematische Darstellung hierarchischer Materialstudien: Vom Einzelmolekül über Molekülcluster hin zu organischen Filmen.

Organische Halbleiter bieten aufgrund ihrer Strukturvielfalt auf molekularer Ebene vielfältige Möglichkeiten, die Performanz von elektronischen Bauelementen wie Feldeffekttransistoren, Leuchtdioden oder Solarzellen weiter zu steigern. Hierfür sind weitere Kenntnisse zur Funktionsweise der Materialien und dem komplexen Zusammenspiel der unterschiedlichen Phänomene im Bauelement notwendig – bestenfalls zurückgeführt auf die molekulare Struktur, um Designstrategien abzuleiten. Hierarchische Materialsimulationen können diese Verbindung zwischen makroskopischem Verhalten des Bauelements, charakterisiert auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen, und Molekülgestalt herstellen, indem sie auf einer systematischen Modellentwicklung aufbauen. Dabei werden jeweils charakteristische Strukturelemente einer Hierarchieebene unter Verwendung quantenchemischer (zum Beispiel DFT oder DFTB) oder semi-klassischer Methoden (zum Beispiel Molekularmechaniksimulationen) untersucht, während der Einfluss der Umgebung durch effektive Modelle beschrieben wird.

Angefangen auf der Ebene des einzelnen Moleküls ($\approx 1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$) werden grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen analysiert. Diese dienen als Grundlage für die Beschreibung kurzreichweitiger Phänomene in kleineren Molekülclustern ($\approx 5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$), was die nächst höhere Hierarchieebene darstellt. Die explizite Simulation entsprechender charakteristischer Strukturen führt zu einer weiteren Verfeinerung und Ergänzung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen unter Einbeziehung intermolekularer Wechselwirkungen. Im Rahmen der Parameter, welche die Beschreibung der Materialien im Kraftfeld von Molekularmechanikrechnungen erlauben, dienen diese Informationen anschließend der Untersuchung der Filmformation ($\approx 50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$). Zudem sind die Studien einzelner Moleküle sowie Molekülcluster notwendig, um Ladungstransport in den konstruierten Filmen zu untersuchen und zu verstehen. Das Zusammenwirken im Film mit der resultierenden Filmmorphologie trägt zu einer weiteren Verfeinerung und Ergänzung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bei.

Diese hierarchische Vorgehensweise zeigt sich innerhalb dieser Dissertationsschrift unter anderem an der Behandlung der intramolekularen Reorganisationsenergie. Diese ist eng mit der Molekülgestalt und der Orbitalstruktur der Grenzorbitale verbunden. In Kapitel 3 wurde die Reorganisationsenergie unter Verwendung der Potentialoberflächenmethode für vielfältige BODIPYs untersucht, woraus sich vier Designregeln ableiten ließen:

- 1) Orbitaldelokalisation durch eine Vergrößerung des π -konjugierten molekularen Grundgerüsts reduziert den Einfluss der einzelnen bindenden und antibindenden Bereiche der Grenzorbitale auf die Deformation der Molekülstruktur in die ionischen Zustände. Auf diese Weise wird eine Verringerung der Elektron-Phonon-Kopplungen über den gesamten Energiebereich der Normalmoden erzielt, woraus eine meist vergleichsweise starke Reduktion der Reorganisationsenergie resultiert.
- 2) Die Anbringung peripherer, in das π -Elektronensystem eingebundener Seitengruppen, wie sie im Rahmen des Push-Pull-Materialdesigns üblich ist, erhöht insbesondere den Beitrag niederenergetischer Molekülschwingungen zur Reorganisationsenergie. Dies geht auf die meist erhöhten torsionalen Freiheitsgrade dieser Gruppen zurück. Dem entgegengesetzt führt eine ebenfalls zunehmende Delokalisation der Grenzorbitale entsprechend Regel (1) zu einer Verringerung der Beiträge über das gesamte Schwingungsspektrum. Entsprechend dieser gegensätzlichen Effekte verringert beispielsweise die Anbringung steifer Cyano-Gruppen die Reorganisationsenergie, während rotierbare Thienyl- oder Phenyl-Gruppen sie erhöhen.
- 3) Durch die Ausnutzung intramolekularer Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen oder kovalente Bindungen, können die torsionalen Freiheitsgrade dieser Seitengruppen reduziert werden, wodurch es zu einer Reduktion der Beiträge niederenergetischer Moden zur Reorganisationsenergie kommt. Zugleich kann damit eine Planarisierung der Seitengruppen gegenüber dem molekularen Grundgerüst einhergehen, woraus eine weitere Orbitaldelokalisation und Verringerung der Reorganisationsenergie folgt.
- 4) Alternativ wäre eine Versteifung der Seitengruppen unter Ausnutzung sterischer Verschränkungen denkbar. Dabei kommt es jedoch zum einen zu intramolekularen mechanischen Spannungen. Zum anderen kann damit eine Abspreizung der Seitengruppen vom molekularen Grundgerüst einhergehen, woraus ein Rückgang der Orbitaldelokalisation folgt. Beide Effekte bewirken eine unerwünschte Erhöhung der Reorganisationsenergie.

Diese Designregeln können zu Verbesserungen in organischen Bauelementen führen. Mit kleinerer Reorganisationsenergie steigt die Ladungsträgermobilität tendenziell an. Zudem kann über die Steuerung dieser Größe die Verbreiterung der niederenergetischen Kante des CT-Absorptionsbands beeinflusst werden – unabhängig von der Begrenzung der Reorganisationsenergie auf Beiträge niederenergetischer Moden. Dass nur diese Moden bei Raumtemperatur klassisch zu behandeln sind, zeigte sich in Kapitel 4 im Vergleich von Einzelmolekülstudien und sensitiven *EQE*-Messungen zu CT-Absorption. Dabei können Einzelmolekülstudien bereits Erkenntnisse zur Beschreibung makroskopischer Messungen liefern. Die Ergänzung um Studien von Molekülclustern hilft, diese Erkenntnisse zu verallgemeinern und zu konkretisieren.

Einzelmolekülstudien der Reorganisationsenergie basieren auf der relaxierten Molekülstruktur in Gasphase. Was für kompakte Moleküle, wie Rubren, auch im Film gültig zu sein scheint, trifft für flexible Moleküle, wie MeO-TPD, nicht zu. Clustersimulationen unter expliziter Berücksichtigung der Molekulardynamik gewähren Einblicke in die umgebungsinduzierte Deformation der Moleküle. Diese kann zu einer wesentlichen Erhöhung der thermisch angeregten Verbreiterung der CT-Bandkante führen. Gleichzeitig zeigen die Studien, dass statische Unordnung für die untersuchten

Filmstrukturen mit geringer Fraktion des Donatormaterials und C_{60} als Akzeptormaterial nur eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Erkenntnisse konnten nur durch die systematische Untersuchung von Molekülclustern unter der Kenntnis der Einzelmoleküleigenschaften gewonnen werden. Eine alleinige Analyse der Molekülcluster unter Verwendung der präsentierten theoretischen Methodik hätte zwar zu einer Reproduktion experimenteller Trends geführt, aber weder wäre es zu einer Korrektur um die Beiträge hochenergetischer quantenmechanischer Moden gekommen, noch hätte ein Verständnis der zugrundeliegenden Verbreiterungseffekte gewonnen werden können.

Stattdessen konnten die Designregeln für Donatoren, ausgehend von den Studien der BODIPYs, durch die schrittweise Modellentwicklung weiter verfeinert werden. Unter Berücksichtigung umgebungsinduzierter Deformationsprozesse erscheint die Anbringung flexibler Seitengruppen noch kritischer. Diese passen sich an die molekulare Umgebung an, was sich auf die elektronische Struktur des Moleküls auswirkt. Auch Donatoren mit flexiblen Gruppen innerhalb des molekularen Grundgerüsts erscheinen bezüglich dieser Deformationsprozesse als ungeeignet. Als mögliche Lösung bietet sich die Versteifung der Molekülstruktur durch intramolekulare Wasserstoffbrücken oder kovalente Bindungen an, wie etwa ein Vergleich zwischen MeO-TPD und DMFL-NPD zeigt. Wie man am Beispiel von Rubren sieht, kann auch die Anbringung peripherer Gruppen, die weitestgehend entkoppelt von der elektronischen Struktur der Grenzorbitale sind, zu einer Verbesserung beitragen. Wie groß diese Seitengruppen aber sein müssen, um einen Effekt zu erzielen, müssen zukünftige Studien zeigen. Dies gilt insgesamt für die Verfeinerung dieser Designstrategien sowie die weitere Charakterisierung umgebungsinduzierter Deformationseffekte.

Während CT-Absorption für Strukturen mit vergleichsweise geringen Donatorkonzentrationen einen relativ lokalen Effekt darstellt, der auf der Grundlage von Molekülclustern studiert werden kann, genügt diese Systemgröße nicht mehr für Filme mit ausgeglichenerem Mischverhältnis. Einen möglichen Ausgangspunkt bietet dann der in Kapitel 5 präsentierte statistische Wachstumsalgorithmus in Verbindung mit einer Zwei-Schritt-Equilibration. Die damit erzeugten Filmausschnitte erlauben zudem eine systematische Analyse von Ladungstransport in polykristallinen Filmen unter Variation der mittleren Korngröße. Dies gelingt nur unter Einbeziehung von Einzelmolekül- und Molekülclustersimulationen zur Bestimmung der notwendigen Transportparameter. Rechenressourcen können zudem durch die Entwicklung vereinfachter Modelle eingespart werden, wie für die abstandsabhängige Darstellung der Transferintegrale und der Polarisationsverschiebungen der Energieniveaus demonstriert wurde.

Auch die Abschätzung des zugrundeliegenden Transportmechanismus erfolgt unter Verwendung der Transportparameter. Das Verhältnis der Elektron-Phonon-Kopplungen der unterschiedlichen Energieregime der Molekülschwingungen gegenüber den Transferintegralen sowie die statische Unordnung bestimmen die Lokalisation der Ladungsträger und damit die Ausprägung des Ladungstransportregimes zwischen Tunnel- und Hopping-Transport [7, 80, 263, 265]. Für polykristalline C_{60} -Strukturen sind die mittleren Transferintegrale mit etwa 20 meV relativ gering, zugleich geht mit der Rotation der einzelnen Moleküle eine Lokalisation der Ladungsträger einher, unabhängig von der Größe der mittleren Korngröße. Daraus folgt die Anwendbarkeit von Hopping-Modellen in Kombination mit kinetischen Monte-Carlo-Simulationen zur Beschreibung des Ladungstransports. Mit der Trennung der Normalmoden in niederenergetische klassische Beiträge und hochenergetische quantenmechanische Beiträge, wie sie zum Beispiel aus der Untersuchung von CT-Absorption in Kapitel 4 folgt, geht zugleich die Anwendung der Marcus-Levich-Jortner-Ratengleichung einher. Eine weitere Verfeinerung der Methodik auf der Grundlage der selbst-konsistenten Anpassung der Beiträge der Normalmoden zum Transportprozess bietet das Modell von Hutsch *et al.* [263]. Durch die Verbindung von Studien unterschiedlicher Systemgrößen von Einzelmolekülen ($\approx 1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$)

über Molekülcluster ($\approx 5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$) hin zu Filmausschnitten ($\approx 50 \times 50 \times 50 \text{ nm}^3$) konnte die limitierende Wirkung einer inhomogenen Zustandsdichte polykristalliner Strukturen auf die Ladungsträgermobilität beobachtet werden.

Die in dieser Dissertationsschrift diskutierten hierarchischen Simulationen erlauben nicht nur eine qualitative Beschreibung unterschiedlicher Phänomene in organischen Filmen. Durch die systematische Modellentwicklung können auch Rechenressourcen eingespart werden. Auf diese Weise besteht die Chance, eine besondere Herausforderung organischer Materialien zu überwinden: ihre Strukturvielfalt. Es existieren vielfältige Studien zu unterschiedlichen Materialien, die sich teilweise widersprechen und so den Erkenntnisprozess erschweren. Ladungstransport erfolgt je nach Molekül und Morphologie bei Raumtemperatur im Kontinuum zwischen Tunnel- und Hopping-Transport. Experimentelle und theoretische Studien belegen teils deutliche Unterschiede in der Delokalisation der Ladungsträger [79, 265]. Auf der Grundlage automatisierter Datenanalysen in Kombination mit Transportsimulationen besteht die Chance, die Transportprozesse besser zu verstehen und die bestehenden Faustformeln zu konkretisieren oder gar abzuschaffen. Auf diese Weise können theoretische Transportstudien auf die physikalisch angemessenen Modelle zurückgreifen. Perspektivisch sollte daher eine Verknüpfung der hier vorgestellten Methoden mit Methoden des Maschinellen Lernens erfolgen. In den letzten Jahren haben bereits einige Studien gezeigt, welches Potenzial derartige Methoden bei der Analyse organischer Halbleiter besitzen [92, 93, 204, 301, 302].

Neben der Hochskalierung der Methoden erscheint auch die Ergänzung um stichprobenartige Simulationen auf der Basis von Modellen höherer Genauigkeit als sinnvoll, um die Resultate quantitativ zu kalibrieren. Innerhalb der Dissertationsschrift fanden Methoden Anwendung, die eine Balance aus Genauigkeit und Rechenleistung aufweisen, um sowohl aussagekräftige Trends als auch größere Datensätze zu generieren. Dennoch wurden weitestgehend auch gute quantitative Übereinstimmungen erzielt. Dies geschah zum Teil auf der Grundlage empirischer Korrekturen, die aus einem Vergleich mit experimentellen Daten extrahiert wurden.

Ein entscheidendes Potenzial der Simulationsmethoden besteht aber im reinen *in silico* Ansatz, das heißt, der Untersuchung allein auf der Grundlage rechnergestützter Simulationen. Dies adressiert die Vorhersage von Effekten, welche experimentell entweder nicht oder nur schwer zugänglich sind oder für welche die Materialien noch nicht synthetisiert wurden. Als Ersatz für die Kalibrierung der Resultate an experimentellen Daten können *ab initio* Methoden auf einzelne Testsysteme angewandt werden. Ein Beispiel hierfür stellt der *GW*-Ansatz in Kombination mit der Bethe-Salpeter-Gleichung zur Untersuchung von molekularen und CT-Anregungszuständen dar [97, 100, 101, 268]. Auch hier ist ein hierarchisches Vorgehen unumgänglich, weil sich diese Methoden nur auf vergleichsweise kleine Strukturgrößen anwenden lassen.

Zu Beginn dieser Dissertationsschrift wurden zwei Strategien zur Verbesserung organischer elektronischer Bauelemente genannt: die Optimierung der Architektur des Bauelements und die Optimierung der Materialien. Beide Strategien erfordern ein tiefgreifendes Verständnis der den Materialien und den Bauelementen zugrunde liegenden Phänomene. Innerhalb dieser Dissertationsschrift wurde aufgezeigt, wie hierarchische Materialsimulationen einen Beitrag zum Erkenntnisgewinn leisten können und darauf aufbauend die Formulierung von Designstrategien für verbesserte Materialien erlauben. Es wurden Erkenntnisse über organische Halbleiter gewonnen und verfeinert. Zudem erfolgte eine Weiterentwicklung der Methoden für ihre theoretische Charakterisierung. Und so sind wir nicht am Ende der Geschichte, die uns die Atome organischer Halbleiter erzählen, sondern mittendrin.

Literaturverzeichnis

- (1) Radke, K. S.; Scholz, R.; Ortmann, F.; Leo, K.; Cuniberti, G. Dynamic effects on the charge transport in an organic near-infrared absorber material. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6537–6547.
- (2) Radke, K. S.; Ortmann, F.; Cuniberti, G. Concepts and modeling for charge transport in organic electronic materials. *RSC Smart Mater.* **2015**, *12*, 273–308.
- (3) Lorenz-Rothe, M.; Schellhammer, K. S.; Jägeler-Hoheisel, T.; Meerheim, R.; Kraner, S.; Hein, M. P.; Schünemann, C.; Tietze, M. L.; Hummert, M.; Ortmann, F.; Cuniberti, G.; Körner, C.; Leo, K. From fluorine to fluorene – A route to thermally stable *aza*-BODIPYs for organic solar cell application. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1600152.
- (4) Schellhammer, K. S.; Cuniberti, G. Competence-based, research-related lab courses for materials modeling: The case of organic photovoltaics. *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 190–194.
- (5) Schellhammer, K. S.; Li, T.-Y.; Zeika, O.; Körner, C.; Leo, K.; Ortmann, F.; Cuniberti, G. Tuning near-infrared absorbing donor materials: A study of electronic, optical, and charge-transport properties of *aza*-BODIPYs. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5525–5536.
- (6) Gaul, C.; Hutsch, S.; Schwarze, M.; Schellhammer, K. S.; Bussolotti, F.; Kera, S.; Cuniberti, G.; Leo, K.; Ortmann, F. Insight into doping efficiency of organic semiconductors from the analysis of the density of states in n-doped C₆₀ and ZnPc. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 439–444.
- (7) Ortmann, F.; Radke, K. S.; Günther, A.; Kasemann, D.; Leo, K.; Cuniberti, G. Materials meets concepts in molecule-based electronics. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1933–1954.
- (8) Kraner, S.; Widmer, J.; Benduhn, J.; Hieckmann, E.; Jägeler-Hoheisel, T.; Ullbrich, S.; Schütze, D.; Radke, K. S.; Cuniberti, G.; Ortmann, F.; Lorenz-Rothe, M.; Meerheim, R.; Spoltore, D.; Vandewal, K.; Koerner, C.; Leo, K. Influence of side groups on the performance of infrared absorbing *aza*-BODIPY organic solar cells. *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212*, 2747–2753.
- (9) Wang, X.; Zhang, F.; Schellhammer, K. S.; Machata, P.; Ortmann, F.; Cuniberti, G.; Fu, Y.; Hunger, J.; Tang, R.; Popov, A. A.; Berger, R.; Müllen, K.; Feng, X. Synthesis of NBN-type Zigzag-edged polycyclic aromatic hydrocarbons: 1,9-Diaza-9a-boraphenylene as a structural motif. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11606–11615.
- (10) Vandewal, K.; Benduhn, J.; Schellhammer, K. S.; Vangerven, T.; Rückert, J. E.; Piersimoni, F.; Scholz, R.; Zeika, O.; Fan, Y.; Barlow, S.; Neher, D.; Marder, S. R.; Manca, J.; Spoltore, D.; Cuniberti, G.; Ortmann, F. Absorption tails of donor:C₆₀ blends provide insight into thermally activated charge-transfer processes and polaron relaxation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1699–1704.
- (11) Ma, J.; Liu, J.; Baumgarten, M.; Fu, Y.; Tan, Y.-Z.; Schellhammer, K. S.; Ortmann, F.; Cuniberti, G.; Komber, H.; Berger, R.; Müllen, K.; Feng, X. A stable saddle-shaped polycyclic hydrocarbon with an open-shell singlet ground state. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3280–3284.
- (12) Yang, C.; Schellhammer, K. S.; Ortmann, F.; Sun, S.; Dong, R.; Karakus, M.; Mics, Z.; Löffler, M.; Zhang, F.; Zhuang, X.; Cánovas, E.; Cuniberti, G.; Bonn, M.; Feng, X. Coordination polymer framework based on-chip micro-supercapacitors with AC line-filtering performance. *Angew. Chem.* **2017**, *56*, 3920–3924.
- (13) Richter, M.; Schellhammer, K. S.; Machata, P.; Cuniberti, G.; Popov, A.; Ortmann, F.; Berger, R.; Müllen, K.; Feng, X. Polycyclic heteroaromatic hydrocarbons containing a benzoisindole core. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 847–852.
- (14) Spoltore, D.; Hofacker, A.; Benduhn, J.; Ullbrich, S.; Nyman, M.; Zeika, O.; Schellhammer, S.; Fan, Y.; Ramirez, I.; Barlow, S.; Riede, M.; Marder, S. R.; Ortmann, F.; Vandewal, K. Hole transport in low-donor-content organic solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 5496–5501.

- (15) Ma, J.; Zhang, K.; Schellhammer, K. S.; Fu, Y.; Komber, H.; Xu, C.; Popov, A. A.; Hennersdorf, F.; Weigand, J. J.; Zhou, S.; Pisula, W.; Ortmann, F.; Berger, R.; Liu, J.; Feng, X. Wave-shaped polycyclic hydrocarbons with controlled aromaticity. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4025–4031.
- (16) Schwarze, M.; Gaul, C.; Scholz, R.; Bussolotti, F.; Hofacker, A.; Schellhammer, K. S.; Nell, B.; Naab, B. D.; Bao, Z.; Spoltore, D.; Vandewal, K.; Widmer, J.; Kera, S.; Ueno, N.; Ortmann, F.; Leo, K. Molecular parameters responsible for thermally activated transport in doped organic semiconductors. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 242–248.
- (17) Schwarze, M.; Schellhammer, K. S.; Ortstein, K.; Benduhn, J.; Gaul, C.; Hinderhofer, H.; Perdígón Toro, L.; Scholz, R.; Kublitski, J.; Roland, S.; Lau, M.; Poelking, C.; Andrienko, D.; Cuniberti, G.; Schreiber, F.; Neher, D.; Vandewal, K.; Ortmann, F.; Leo, K. Impact of molecular quadrupole moments on the energy levels at organic heterojunctions. *Nat. Commun.* **2019**, *19*, 2466.
- (18) Kaiser, C.; Schellhammer, K. S.; Benduhn, J.; Siegmund, B.; Tropiano, M.; Kublitski, J.; Spoltore, D.; Panhans, M.; Zeika, O.; Ortmann, F.; Armin, A.; Meredith, P.; Vandewal, K. Manipulating the charge transfer absorption for narrowband light detection in the near-infrared. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 9325–9330.
- (19) Panhans, M.; Hutsch, S.; Benduhn, J.; Schellhammer, K. S.; Nikolis, V. C.; Vangerven, T.; Vandewal, K.; Ortmann, F. Molecular vibrations reduce the maximum achievable photovoltage in organic solar cells. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1488.
- (20) Facchetti, A. π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733–758.
- (21) Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. Molecular materials for organic photovoltaics: Small is beautiful. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821–3838.
- (22) Zhan, C.; Zhang, X.; Yao, J. New advances in non-fullerene acceptor based organic solar cells. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 93002–93026.
- (23) Schwoerer, M.; Wolf, H. C., *Organische molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von π -Systemen*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (24) Sekitani, T.; Zschieschang, U.; Klauk, H.; Someya, T. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 1015–1022.
- (25) Spyropoulos, G. D.; Kubis, P.; Li, N.; Baran, D.; Lucera, L.; Salvador, M.; Ameri, T.; Voigt, M. M.; Krebs, F. C.; Brabec, C. J. Flexible organic tandem solar modules with 6 % efficiency: Combining roll-to-roll compatible processing with high geometric fill factors. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3284–3290.
- (26) Yun, J.; Wang, W.; Kim, S. M.; Bae, T.-S.; Lee, S.; Kim, D.; Lee, G.-H.; Lee, H.-S.; Song, M. Light trapping in bendable organic solar cells using silica nanoparticle arrays. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 932–940.
- (27) Xu, R.-P.; Li, Y.-Q.; Tang, J.-X. Recent advances in flexible organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9116–9142.
- (28) Chen, C.-C.; Dou, L.; Zhu, R.; Chung, C.-H.; Song, T.-B.; Zheng, Y. B.; Hawks, S.; Li, G.; Weiss, P. S.; Yang, Y. Visibly transparent polymer solar cells produced by solution processing. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7185–7190.
- (29) Manceau, M.; Bundgaard, E.; Carlé, J. E.; Hagemann, O.; Helgesen, M.; Søndergaard, R.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4132.
- (30) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. Stability of polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 580–612.
- (31) Schweicher, G.; Olivier, Y.; Lemaire, V.; Geerts, Y. H. What currently limits charge carrier mobility in crystals of molecular semiconductors? *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 595–620.

- (32) Shoaee, S.; Stolterfoht, M.; Neher, D. The role of mobility on charge generation, recombination, and extraction in polymer-based solar cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703355.
- (33) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1989–1997.
- (34) Xiao, Z.; Jia, X.; Ding, L. Ternary organic solar cells offer 14 % power conversion efficiency. *Sci. Bull.* **2017**, *62*, 1562–1564.
- (35) Meng, L.; Zhang, Y.; Wan, X.; Li, C.; Zhang, X.; Wang, Y.; Ke, X.; Xiao, Z.; Ding, L.; Xia, R.; Yip, H.-L.; Cao, Y.; Chen, Y. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3 % efficiency. *Science* **2018**, *361*, 1094–1098.
- (36) Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y.; Zou, Y. Single-junction organic solar cell with over 15 % efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core. *Joule* **2019**, *3*, 1140–1151.
- (37) Ameri, T.; Li, N.; Brabec, C. J. Highly efficient organic tandem solar cells: A follow up review. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2390.
- (38) Cao, W.; Xue, J. Recent progress in organic photovoltaics: Device architecture and optical design. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2123–2144.
- (39) Yavuz, I.; Martin, B. N.; Park, J.; Houk, K. N. Theoretical study of the molecular ordering, paracrystallinity, and charge mobilities of oligomers in different crystalline phases. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2856–2866.
- (40) Kordt, P.; van der Holst, J. J. M.; Al Helwi, M.; Kowalsky, W.; May, F.; Badinski, A.; Lennartz, C.; Andrienko, D. Modeling of organic light emitting diodes: From molecular to device properties. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1955–1971.
- (41) Gryn'ova, G.; Lin, K.-H.; Corminboeuf, C. Read between the molecules: Computational insights into organic semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16370–16386.
- (42) Ito, S.; Nagami, T.; Nakano, M. Molecular design for efficient singlet fission. *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, *34*, 85–120.
- (43) Chen, Q.; Mao, L.; Li, Y.; Kong, T.; Wu, N.; Ma, C.; Bai, S.; Jin, Y.; Wu, D.; Lu, W.; Wang, B.; Chen, L. Quantitative *operando* visualization of the energy band depth profile in solar cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7745.
- (44) Endres, J.; Pelczar, I.; Rand, B. P.; Kahn, A. Determination of energy level alignment within an energy cascade organic solar cell. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 794–801.
- (45) Benduhn, J.; Tvingstedt, K.; Piersimoni, F.; Ullbrich, S.; Fan, Y.; Tropiano, M.; McGarry, K. A.; Zeika, O.; Riede, M. K.; Douglas, C. J.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Neher, D.; Spoltore, D.; Vandewal, K. Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17053.
- (46) Menke, S. M.; Ran, N. A.; Bazan, G. C.; Friend, R. H. Understanding energy loss in organic solar cells: Toward a new efficiency regime. *Joule* **2018**, *2*, 25–35.
- (47) Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
- (48) Lopez, S. A.; Sanchez-Lengeling, B.; de Goes Soares, J.; Aspuru-Guzik, A. Design principles and top non-fullerene acceptor candidates for organic photovoltaics. *Joule* **2017**, *1*, 857–870.
- (49) Brédas, J.-L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1691–1699.
- (50) Zhang, J.-L.; Nan, Y.-X.; Li, H.-G.; Qiu, W.-M.; Yang, X.; Wu, G.; Chen, H.-Z.; Wang, M. A new wide bandgap organic semiconductor and its application in organic UV sensors with tunable response wavelength. *Sens. Actuator B Chem.* **2012**, *162*, 321–326.

- (51) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1867–1888.
- (52) Torabi, S.; Jahani, F.; Van Severen, I.; Kanimozhi, C.; Patil, S.; Havenith, R. W. A.; Chiechi, R. C.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. J. M.; Cleij, T. J.; Hummelen, J. C.; Koster, L. J. A. Strategy for enhancing the dielectric constant of organic semiconductors without sacrificing charge carrier mobility and solubility. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 150–157.
- (53) Vandewal, K. Interfacial charge transfer states in condensed phase systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *67*, 113–133.
- (54) Ramirez, I.; Causa', M.; Zhong, Y.; Banerji, N.; Riede, M. Key tradeoffs limiting the performance of organic photovoltaics. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703551.
- (55) Jin, F.; Su, Z.; Chu, B.; Cheng, P.; Wang, J.; Zhao, H.; Gao, Y.; Yan, X.; Li, W. Interface engineering of organic Schottky barrier solar cells and its application in enhancing performances of planar heterojunction solar cells. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 26262.
- (56) Kim, J. W.; Kim, H. J.; Kim, T.-M.; Kim, T. G.; Lee, J.-H.; Kim, J. W.; Kim, J.-J. High performance organic planar heterojunction solar cells by controlling the molecular orientation. *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13*, 7–11.
- (57) Maennig, B.; Drechsel, J.; Gebeyehu, D.; Simon, P.; Kozlowski, F.; Werner, A.; Li, F.; Grundmann, S.; Sonntag, S.; Koch, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Hoppe, H.; Meissner, D.; Sariciftci, N.; Riedel, I.; Dyakonov, V.; Parisi, J. Organic *p-i-n* solar cells. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 1–14.
- (58) Lüssem, B.; Riede, M.; Leo, K. Doping of organic semiconductors. *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210*, 9–43.
- (59) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1062–1064.
- (60) Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. *p-i-n* like behavior in three-layered organic solar cells having a co-deposited interlayer of pigments. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3781–3787.
- (61) Scharber, M.; Sariciftci, N. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929–1940.
- (62) Heeger, A. J. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10–28.
- (63) Huang, Y.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Bulk heterojunction solar cells: Morphology and performance relationships. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7006–7043.
- (64) Diao, Y.; Shaw, L.; Bao, Z.; Mannsfeld, S. C. B. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2145–2159.
- (65) Cheng, F.; Fang, G.; Fan, X.; Liu, N.; Sun, N.; Qin, P.; Zheng, Q.; Wan, J.; Zhao, X. Enhancing the short-circuit current and efficiency of organic solar cells using MoO₃ and CuPc as buffer layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2914–2919.
- (66) Widmer, J.; Tietze, M.; Leo, K.; Riede, M. Open-circuit voltage and effective gap of organic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 5814–5821.
- (67) Fusella, M. A.; Brigeman, A. N.; Welborn, M.; Purdum, G. E.; Yan, Y.; Schaller, R. D.; Lin, Y. L.; Loo, Y.-L.; Voorhis, T. V.; Giebink, N. C.; Rand, B. P. Band-like charge photogeneration at a crystalline organic donor/acceptor interface. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *8*, 1701494.
- (68) Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Manca, J. V. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 125204.
- (69) Qian, D.; Zheng, Z.; Yao, H.; Tress, W.; Hopper, T. R.; Chen, S.; Li, S.; Liu, J.; Chen, S.; Zhang, J.; Liu, X.-K.; Gao, B.; Ouyang, L.; Jin, Y.; Pozina, G.; Buyanova, I. A.; Chen, W. M.; Inganäs, O.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; Yan, H.; Hou, J.; Zhang, F.; Bakulin, A. A.; Gao, F. Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells. *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 703–709.

- (70) Vandewal, K.; Widmer, J.; Heumueller, T.; Brabec, C. J.; McGehee, M. D.; Leo, K.; Riede, M.; Salleo, A. Increased open-circuit voltage of organic solar cells by reduced donor-acceptor interface area. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3839–3843.
- (71) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- (72) Würfel, U.; Neher, D.; Spies, A.; Albrecht, S. Impact of charge transport on current-voltage characteristics and power-conversion efficiency of organic solar cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6951.
- (73) Minami, T.; Nakano, M. Diradical character view of singlet fission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145–150.
- (74) Rao, A.; Friend, R. H. Harnessing singlet exciton fission to break the Shockley–Queisser limit. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17063.
- (75) Yan, J.; Luo, G.; Xiao, B.; Wu, H.; He, Z.; Cao, Y. Origin of high fill factor in polymer solar cells from semiconducting polymer with moderate charge carrier mobility. *Org. Electron.* **2015**, *24*, 125–130.
- (76) Jao, M.-H.; Liao, H.-C.; Su, W.-F. Achieving a high fill factor for organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5784–5801.
- (77) Guo, X.; Zhou, N.; Lou, S. J.; Smith, J.; Tice, D. B.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; López Navarrete, J. T.; Li, S.; Strzalka, J.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Polymer solar cells with enhanced fill factors. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 825–833.
- (78) Xiao, Z.; Yuan, Y.; Yang, B.; VanDerslice, J.; Chen, J.; Dyck, O.; Duscher, G.; Huang, J. Universal formation of compositionally graded bulk heterojunction for efficiency enhancement in organic photovoltaics. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3068–3075.
- (79) Gaborik, A. G.; Mohin, J. W.; Kowalewski, T.; Hutchison, G. R. Effects of delocalized charge carriers in organic solar cells: Predicting nanoscale device performance from morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1996–2003.
- (80) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
- (81) Bessette, A.; Hanan, G. S. Design, synthesis and photophysical studies of dipyrromethene-based materials: Insights into their applications in organic photovoltaic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3342–3405.
- (82) Ma, H.; Troisi, A. Modulating the exciton dissociation rate by up to more than two orders of magnitude by controlling the alignment of LUMO+1 in organic photovoltaics. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27272–27280.
- (83) Rivnay, J.; Jimison, L. H.; Northrup, J. E.; Toney, M. F.; Noriega, R.; Lu, S.; Marks, T. J.; Facchetti, A.; Salleo, A. Large modulation of carrier transport by grain-boundary molecular packing and microstructure in organic thin films. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 952–958.
- (84) Ortman, F.; Roche, S. Polaron transport in organic crystals: Temperature tuning of disorder effects. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 180302.
- (85) Heimel, G.; Salzmann, I.; Duhm, S.; Koch, N. Design of organic semiconductors from molecular electrostatics. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 359–377.
- (86) Poelking, C.; Andrienko, D. Design rules for organic donor–acceptor heterojunctions: Pathway for charge splitting and detrapping. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6320–6326.
- (87) Kaur, I.; Jia, W.; Kopreski, R. P.; Selvarasah, S.; Dokmeci, M. R.; Pramanik, C.; McGruer, N. E.; Miller, G. P. Substituent effects in pentacenes: Gaining control over HOMO-LUMO gaps and photooxidative resistances. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286.

- (88) Lassnig, R.; Hollerer, M.; Striedinger, B.; Fian, A.; Stadlober, B.; Winkler, A. Optimizing pentacene thin-film transistor performance: Temperature and surface condition induced layer growth modification. *Org. Electron.* **2015**, *26*, 420–428.
- (89) Hollerer, M.; Pachmajer, S.; Lüftner, D.; Butej, B.; Reinisch, E.-M.; Puschnig, P.; Koller, G.; Ramsey, M. G.; Sterrer, M. Growth study of *para*-sexiphenyl on Ag(001): From single molecule to crystalline film. *Surf. Sci.* **2018**, *678*, 149–156.
- (90) Kwiatkowski, J. J.; Frost, J. M.; Nelson, J. The effect of morphology on electron field-effect mobility in disordered C₆₀ thin films. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1085–1090.
- (91) Cnops, K.; Zango, G.; Genoe, J.; Heremans, P.; Martinez-Diaz, M. V.; Torres, T.; Cheyns, D. Energy level tuning of non-fullerene acceptors in organic solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8991–8997.
- (92) Butler, K. T.; Davies, D. W.; Cartwright, H.; Isayev, O.; Walsh, A. Machine learning for molecular and materials science. *Nature* **2018**, *559*, 547–555.
- (93) Musil, F.; De, S.; Yang, J.; Campbell, J. E.; Day, G. M.; Ceriotti, M. Machine learning for the structure–energy–property landscapes of molecular crystals. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1289–1300.
- (94) Hedin, L. On correlation effects in electron spectroscopies and the *GW* approximation. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, R489–R528.
- (95) Faber, C.; Janssen, J. L.; Côté, M.; Runge, E.; Blase, X. Electron-phonon coupling in the C₆₀ fullerene within the many-body *GW* approach. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 155104.
- (96) Hajgató, B.; Huzak, M.; Deleuze, M. S. Focal point analysis of the singlet-triplet energy gap of octacene and larger acenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9282–9293.
- (97) Cocchi, C.; Draxl, C. Optical spectra from molecules to crystals: Insight from many-body perturbation theory. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 205126.
- (98) Richard, R. M.; Marshall, M. S.; Dolgounitcheva, O.; Ortiz, J. V.; Brédas, J.-L.; Marom, N.; Sherrill, C. D. Accurate ionization potentials and electron affinities of acceptor molecules I. Reference data at the CCSD(T) complete basis set limit. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 595–604.
- (99) Das, A.; Müller, T.; Plasser, F.; Lischka, H. Polyradical character of triangular non-Kekulé structures, zethrenes, *p*-quinodimethane-linked bisphenalenyl, and the Clar goblet in comparison: An extended multireference study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1625–1636.
- (100) Cocchi, C.; Breuer, T.; Witte, G.; Draxl, C. Polarized absorbance and Davydov splitting in bulk and thin-film pentacene polymorphs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29724–29736.
- (101) Blase, X.; Duchemin, I.; Jacquemin, D. The Bethe–Salpeter equation in chemistry: Relations with TD-DFT, applications and challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *47*, 1022–1043.
- (102) Páll, S.; Abraham, M. J.; Kutzner, C.; Hess, B.; Lindahl, E. In *EASC 2014: Solving software challenges for exascale*, Markidis, S., Laure, E., Eds.; Springer: Cham, 2015, pp 3–27.
- (103) Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX* **2015**, *1–2*, 19–25.
- (104) O’Connell, S. T.; Thompson, P. A. Molecular dynamics–continuum hybrid computations: A tool for studying complex fluid flows. *Phys. Rev. E* **1995**, *52*, R5792–R5795.
- (105) Momeni, M. R.; Brown, A. Why do TD-DFT excitation energies of BODIPY/*aza*-BODIPY families largely deviate from experiment? Answers from electron correlated and multireference methods. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 2619–2632.
- (106) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Ghosh, S. Accelerated molecular dynamics simulations for characterizing plastic deformation in crystalline materials with cracks. *Comput. Mater. Sci.* **2016**, *121*, 23–34.
- (107) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.

- (108) Martin, R. M., *Electronic structure: Basic theory and practical methods*; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- (109) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- (110) Davidson, E. R.; Feller, D. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 681–696.
- (111) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Challenges for density functional theory. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 289–320.
- (112) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (113) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *Ab Initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- (114) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- (115) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (116) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (117) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (118) Kurth, S.; Perdew, J. P.; Blaha, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 889–909.
- (119) Becke, A. D. A new inhomogeneity parameter in density-functional theory. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2092–2098.
- (120) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- (121) Li, R.; Zheng, J.; Truhlar, D. G. Density functional approximations for charge transfer excitations with intermediate spatial overlap. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12697–12701.
- (122) Walker, M.; Harvey, A. J. A.; Sen, A.; Dessent, C. E. H. Performance of M06, M06-2X, and M06-HF density functionals for conformationally flexible anionic clusters: M06 functionals perform better than B3LYP for a model system with dispersion and ionic hydrogen-bonding interactions. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12590–12600.
- (123) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425–8433.
- (124) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- (125) Okuno, K.; Shigeta, Y.; Kishi, R.; Miyasaka, H.; Nakano, M. Tuned CAM-B3LYP functional in the time-dependent density functional theory scheme for excitation energies and properties of diarylethene derivatives. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *235*, 29–34.
- (126) Okuno, K.; Shigeta, Y.; Kishi, R.; Nakano, M. Non-empirical tuning of CAM-B3LYP functional in time-dependent density functional theory for excitation energies of diarylethene derivatives. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *585*, 201–206.
- (127) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.

- (128) Huang, J.; Kertesz, M. Intermolecular transfer integrals for organic molecular materials: Can basis set convergence be achieved? *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 110–115.
- (129) Cheeseman, J. R.; Frisch, M. J. Basis set dependence of vibrational Raman and Raman optical activity intensities. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3323–3334.
- (130) Barboza, C. A.; Vazquez, P. A. M.; Mac-Leod Carey, D.; Arratia-Perez, R. A TD-DFT basis set and density functional assessment for the calculation of electronic excitation energies of fluorene. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 3434–3438.
- (131) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- (132) Dunning, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- (133) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- (134) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- (135) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939–947.
- (136) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- (137) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- (138) Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; von Ragué Schleyer, P. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III.* The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- (139) Davidson, E. R. Comment on “Comment on Dunning’s correlation-consistent basis sets”. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514–518.
- (140) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167*, 103–128.
- (141) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- (142) Casida, M. E. Time-dependent density functional response theory of molecular systems: Theory, computational methods, and functionals. *Theor. Comput. Chem.* **1996**, *4*, 391–439.
- (143) Gross, E. K. U.; Maitra, N. T. In *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics*, Marques, M. A. L., Maitra, N. T., Nogueira, F. M. S., Gross, E. K. U., Rubio, A., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 837, pp 53–99.
- (144) Yabana, K.; Bertsch, G. F. Application of the time-dependent local density approximation to optical activity. *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 1271–1279.
- (145) Frisch, M. J. et al., *Gaussian 09, Revision D.01*, Wallingford, CT, 2016.
- (146) Elstner, M.; Seifert, G. Density functional tight binding. *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2014**, *372*, 20120483.
- (147) Porezag, D.; Frauenheim, T.; Köhler, T.; Seifert, G.; Kaschner, R. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 12947–12957.
- (148) Frenkel, D.; Smit, B., *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*, 2nd ed.; Academic Press: San Diego, 2007.

- (149) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260–7268.
- (150) Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. The OPLS potential functions for proteins. Energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657–1666.
- (151) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225–11236.
- (152) Kahn, K.; Bruice, T. C. Parameterization of OPLS-AA force field for the conformational analysis of macrocyclic polyketides. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 977–996.
- (153) Guvench, O.; MacKerell Jr., A. D. In *Molecular modeling of proteins. Methods molecular biology*TM, Kukol, A., Ed.; Humana Press: Totowa, NJ, 2008; Vol. 443, pp 63–88.
- (154) Zubillaga, R. A.; Labastida, A.; Cruz, B.; Martínez, J. C.; Sánchez, E.; Alexandre, J. Surface tension of organic liquids using the OPLS-AA force field. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1611–1615.
- (155) Robertson, M. J.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. Improved peptide and protein torsional energetics with the OPLS-AA force field. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 3499–3509.
- (156) Dodda, L. S.; Cabeza de Vaca, I.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. LigParGen web server: An automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. *Nucleic Acids Res.* **2017**, *45*, W331–W336.
- (157) Siu, S. W. I.; Pluhackova, K.; Böckmann, R. A. Optimization of the OPLS-AA force field for long hydrocarbons. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1459–1470.
- (158) Girifalco, L. A. Interaction potential for C₆₀ molecules. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5370–5371.
- (159) Girifalco, L. A. Molecular properties of fullerene in the gas and solid phases. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 858–861.
- (160) Monticelli, L. On atomistic and coarse-grained models for C₆₀ fullerene. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1370–1378.
- (161) Heiney, P. A.; Fischer, J. E.; McGhie, A. R.; Romanow, W. J.; Denenstein, A. M.; McCauley Jr., J. P.; Smith, A. B.; Cox, D. E. Orientational ordering transition in solid C₆₀. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2911–2914.
- (162) Ruiz Delgado, M. C.; Kim, E.-G.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L. Tuning the charge-transport parameters of perylene diimide single crystals via end and/or core functionalization: A density functional theory investigation. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3375–3387.
- (163) Hachmann, J.; Olivares-Amaya, R.; Atahan-Evrenk, S.; Amador-Bedolla, C.; Sánchez-Carrera, R. S.; Gold-Parker, A.; Vogt, L.; Brockway, A. M.; Aspuru-Guzik, A. The Harvard clean energy project: Large-scale computational screening and design of organic photovoltaics on the world community grid. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2241–2251.
- (164) Amador-Bedolla, C.; Olivares-Amaya, R.; Hachmann, J.; Aspuru-Guzik, A. In *Informatics for Materials Science and Engineering*, Rajan, K., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 2013, pp 423–442.
- (165) Winget, P.; Brédas, J.-L. Ground-state electronic structure in charge-transfer complexes based on carbazole and diarylamine donors. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10823–10835.
- (166) Sini, G.; Sears, J. S.; Brédas, J.-L. Evaluating the performance of DFT functionals in assessing the interaction energy and ground-state charge transfer of donor/acceptor complexes: Tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) as a model case. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 602–609.
- (167) Le Guennic, B.; Maury, O.; Jacquemin, D. Aza-boron-dipyrromethene dyes: TD-DFT benchmarks, spectral analysis and design of original near-IR structures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 157–164.

- (168) Kubo, T. Phenalenyl-based open-shell polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 218–232.
- (169) Kamada, K.; Ohta, K.; Kubo, T.; Shimizu, A.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Kishi, R.; Ohta, S.; Furukawa, S.-i.; Takahashi, H.; Nakano, M. Strong two-photon absorption of singlet diradical hydrocarbons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3544–3546.
- (170) Nakano, M.; Champagne, B. Nonlinear optical properties in open-shell molecular systems. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 198–210.
- (171) Ratera, I.; Veciana, J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 303–349.
- (172) Casu, M. B. Nanoscale studies of organic radicals: Surface, interface, and spinterface. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 753–760.
- (173) Heinze, J. Cyclic voltammetry – “Electrochemical spectroscopy”. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 831–847.
- (174) Reinert, F.; Hüfner, S. Photoemission spectroscopy – from early days to recent applications. *New J. Phys.* **2005**, *7*, 97.
- (175) Yoshida, H. Principle and application of low energy inverse photoemission spectroscopy: A new method for measuring unoccupied states of organic semiconductors. *J. Electron Spectrosc.* **2015**, *204*, 116–124.
- (176) Yoshida, H.; Yamada, K.; Tsutsumi, J.; Sato, N. Complete description of ionization energy and electron affinity in organic solids: Determining contributions from electronic polarization energy band dispersion and molecular orientation. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 075145.
- (177) Scholz, R.; Luschtinetz, R.; Seifert, G.; Jägeler-Hoheisel, T.; Körner, C.; Leo, K.; Rapacioli, M. Quantifying charge transfer energies at donor–acceptor interfaces in small-molecule solar cells with constrained DFTB and spectroscopic methods. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 473201.
- (178) Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- (179) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz Jr., J. L. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691–1694.
- (180) Almbladh, C.-O.; von Barth, U. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 3231–3244.
- (181) Kronik, L.; Stein, T.; Refaely-Abramson, S.; Baer, R. Excitation gaps of finite-sized systems from optimally tuned range-separated hybrid functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1515–1531.
- (182) Brédas, J.-L. Mind the gap! *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- (183) Tozer, D. J.; De Proft, F. Computation of the hardness and the problem of negative electron affinities in density functional theory. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8923–8929.
- (184) Hajgató, B.; Deleuze, M. S.; Tozer, D. J.; De Proft, F. A benchmark theoretical study of the electron affinities of benzene and linear acenes. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 084308.
- (185) Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.
- (186) Sebastian, S.; Sundaraganesan, N. The spectroscopic (FT-IR, FT-IR gas phase, FT-Raman and UV) and NBO analysis of 4-Hydroxypiperidine by density functional method. *Spectrochim. Acta A* **2010**, *75*, 941–952.
- (187) Leblebici, S. Y.; Catane, L.; Barclay, D. E.; Olson, T.; Chen, T. L.; Ma, B. Near-infrared azadipyrromethenes as electron donor for efficient planar heterojunction organic solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4469–4474.

- (188) Gresser, R.; Hartmann, H.; Wrackmeyer, M.; Leo, K.; Riede, M. Synthesis of thiophene-substituted *aza*-BODIPYs and their optical and electrochemical properties. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7148–7155.
- (189) Gresser, R.; Hummert, M.; Hartmann, H.; Leo, K.; Riede, M. Synthesis and characterization of near-infrared absorbing benzannulated *aza*-BODIPY dyes. *Chem.: Eur. J.* **2011**, *17*, 2939–2947.
- (190) Kaiser, C. Substituted di(thio)pyranylidene and their CT complexes with C₆₀ for organic near-infrared detectors., MA thesis, TU Dresden, 2017.
- (191) Crystal, J.; Friesner, R. A. Calculation of the ionization potentials and electron affinities of bacteriochlorophyll and bacteriopheophytin via *ab initio* quantum chemistry. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2362–2366.
- (192) Lee, C.; Waterland, R.; Sohlberg, K. Prediction of charge mobility in amorphous organic materials through the application of hopping theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2556–2567.
- (193) Townsend, J.; Kirkland, J. K.; Vogiatzis, K. D. In *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*, Blinder, S. M., House, J. E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2019, pp 63–117.
- (194) Graham, K. R.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Conron, S. M.; Munir, R.; Vandewal, K.; Chen, J. J.; Sweetnam, S.; Thompson, M. E.; Salleo, A.; McGehee, M. D.; Amassian, A. The roles of structural order and intermolecular interactions in determining ionization energies and charge-transfer state energies in organic semiconductors. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1601211.
- (195) Laurent, A. D.; Jacquemin, D. TD-DFT benchmarks: A review. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 2019–2039.
- (196) Adamo, C.; Jacquemin, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 845–856.
- (197) Chibani, S.; Laurent, A. D.; Le Guennic, B.; Jacquemin, D. Improving the accuracy of excited-state simulations of BODIPY and *aza*-BODIPY dyes with a joint SOS-CIS(D) and TD-DFT approach. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4574–4582.
- (198) Charaf-Eddin, A.; Le Guennic, B.; Jacquemin, D. Excited-states of BODIPY–cyanines: Ultimate TD-DFT challenges? *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49449–49456.
- (199) Qin, W.; Baruah, M.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C.; Boens, N. Photophysical properties of borondipyrromethene analogues in solution. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7371–7384.
- (200) Marcus, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599–610.
- (201) Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5004.
- (202) McMahon, D. P.; Troisi, A. Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 941–946.
- (203) Xie, X.; Santana-Bonilla, A.; Troisi, A. Nonlocal electron–phonon coupling in prototypical molecular semiconductors from first principles. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 3752–3762.
- (204) Yang, J.; De, S.; Campbell, J. E.; Li, S.; Ceriotti, M.; Day, G. M. Large-scale computational screening of molecular organic semiconductors using crystal structure prediction. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4361–4371.
- (205) Renz, M.; Theilacker, K.; Lambert, C.; Kaupp, M. A reliable quantum-chemical protocol for the characterization of organic mixed-valence compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16292–16302.

- (206) Gresser, R. Azadipyrromethenes as near-infrared absorber materials for organic solar cells, Synthesis and characterization of structure-property relationships., Ph.D. Thesis, TU Dresden, 2011.
- (207) Evans, D. R.; Kwak, H. S.; Giesen, D. J.; Goldberg, A.; Halls, M. D.; Oh-e, M. Estimation of charge carrier mobility in amorphous organic materials using percolation corrected random-walk model. *Org. Electron.* **2016**, *29*, 50–56.
- (208) Unger, T.; Wedler, S.; Kahle, F.-J.; Scherf, U.; Bässler, H.; Köhler, A. The impact of driving force and temperature on the electron transfer in donor–acceptor blend systems. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 22739–22752.
- (209) Sun, Z.; Wu, J. Open-shell polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4151–4160.
- (210) Ni, Y.; Lee, S.; Son, M.; Aratani, N.; Ishida, M.; Samanta, A.; Yamada, H.; Chang, Y.-T.; Furuta, H.; Kim, D.; Wu, J. A diradical approach towards BODIPY-based dyes with intense near-infrared absorption around $\lambda = 1100$ nm. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2815–2819.
- (211) Shimizu, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T.; Uruichi, M.; Yakushi, K. Aromaticity and π -bond covalency: Prominent intermolecular covalent bonding interaction of a Kekulé hydrocarbon with very significant singlet biradical character. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5629–5631.
- (212) Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce Ortiz, R.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Ottosson, H.; Casado, J.; Haley, M. M. Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 753–759.
- (213) Kubo, T.; Shimizu, A.; Sakamoto, M.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. Synthesis, intermolecular interaction, and semiconductive behavior of a delocalized singlet biradical hydrocarbon. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6564–6568.
- (214) Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- (215) Kishi, R.; Bonness, S.; Yoneda, K.; Takahashi, H.; Nakano, M.; Botek, E.; Champagne, B.; Kubo, T.; Kamada, K.; Ohta, K.; Tsuneda, T. Long-range corrected density functional theory study on static second hyperpolarizabilities of singlet diradical systems. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 094107.
- (216) Ess, D. H.; Johnson, E. R.; Hu, X.; Yang, W. Singlet-triplet energy gaps for diradicals from fractional-spin density-functional theory. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 76–83.
- (217) Kamada, K.; Ohta, K.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Kishi, R.; Takahashi, H.; Botek, E.; Champagne, B.; Nakano, M. Singlet diradical character from experiment. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 937–940.
- (218) Minami, T.; Ito, S.; Nakano, M. Signature of singlet open-shell character on the optically allowed singlet excitation energy and singlet–triplet energy gap. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2000–2006.
- (219) Sun, Z.; Lee, S.; Park, K. H.; Zhu, X.; Zhang, W.; Zheng, B.; Hu, P.; Zeng, Z.; Das, S.; Li, Y.; Chi, C.; Li, R.-W.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. Dibenzoheptazethrene isomers with different biradical characters: An exercise of Clar’s aromatic sextet rule in singlet biradicaloids. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18229–18236.
- (220) Hayes, E. F.; Siu, A. K. Q. Electronic structure of the open forms of three-membered rings. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2090–2091.
- (221) Salem, L.; Rowland, C. The electronic properties of diradicals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 92–111.
- (222) Yamaguchi, K.; Fueno, T.; Fukutome, H. A molecular-orbital theoretical classification of reactions of singlet ground-state molecules. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 461–465.

- (223) Nakano, M.; Champagne, B. Theoretical design of open-shell singlet molecular systems for nonlinear optics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236–3256.
- (224) Sherrill, C. D.; Schaefer, H. F. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *34*, 143–269.
- (225) Döhnert, D.; Koutecký, J. Occupation numbers of natural orbitals as a criterion for biradical character. Different kinds of biradicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1789–1796.
- (226) Noodleman, L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- (227) Head-Gordon, M. Characterizing unpaired electrons from the one-particle density matrix. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 508–511.
- (228) Karafiloglou, P. The double (or dynamic) spin polarization in π diradicals. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 816–818.
- (229) Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J. Stable tetrabenzo-Chichibabin's hydrocarbons: Tunable ground state and unusual transition between their closed-shell and open-shell resonance forms. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513–14525.
- (230) Li, Y.; Huang, K.-W.; Sun, Z.; Webster, R. D.; Zeng, Z.; Zeng, W.; Chi, C.; Furukawa, K.; Wu, J. A kinetically blocked 1,14:11,12-dibenzopentacene: A persistent triplet diradical of a non-Kekulé polycyclic benzenoid hydrocarbon. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1908–1914.
- (231) Baker, J.; Scheiner, A.; Andzelm, J. Spin contamination in density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 380–388.
- (232) Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A.; Houk, K. N. A spin correction procedure for unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset wavefunctions for singlet diradicals and polyradicals. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149*, 537–542.
- (233) Yamaguchi, K.; Takahara, Y.; Fueno, T.; Houk, K. N. Extended Hartree-Fock (EHF) theory of chemical reactions. *Theor. Chem. Acc.* **1988**, *73*, 337–364.
- (234) Yoneda, K.; Nakano, M.; Fukuda, K.; Champagne, B. The odd electron density is the guide toward achieving organic molecules with gigantic third-order nonlinear optical responses. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3338–3342.
- (235) Nakano, M.; Fukui, H.; Minami, T.; Yoneda, K.; Shigeta, Y.; Kishi, R.; Champagne, B.; Botek, E.; Kubo, T.; Ohta, K.; Kamada, K. (Hyper)polarizability density analysis for open-shell molecular systems based on natural orbitals and occupation numbers. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *130*, 711–724.
- (236) Lu, T.; Chen, F. MULTIWFN: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- (237) Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- (238) Meerheim, R.; Körner, C.; Oesen, B.; Leo, K. 10.4 % Efficient triple organic solar cells containing near infrared absorbers. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 103302.
- (239) Ulrich, G.; Zissel, R.; Harriman, A. Die vielseitige Chemie von Bodipy-Fluoreszenzfarbstoffen. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202–1219.
- (240) Lu, H.; Mack, J.; Yang, Y.; Shen, Z. Structural modification strategies for the rational design of red/NIR region BODIPYs. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4778–4823.
- (241) Chen, J.; Burghart, A.; Derecskei-Kovacs, A.; Burgess, K. 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) dyes modified for extended conjugation and restricted bond rotations. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2900–2906.

- (242) Watley, R. L.; Awuah, S. G.; Bio, M.; Cantu, R.; Gobeze, H. B.; Nesterov, V. N.; Das, S. K.; D'Souza, F.; You, Y. Dual functioning thieno-pyrrole fused BODIPY dyes for NIR optical imaging and photodynamic therapy: Singlet oxygen generation without heavy halogen atom assistance. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1335–1343.
- (243) Li, T.-y.; Benduhn, J.; Li, Y.; Jaiser, F.; Spoltore, D.; Zeika, O.; Ma, Z.; Neher, D.; Vandewal, K.; Leo, K. Boron dipyrromethene (BODIPY) with *meso*-perfluorinated alkyl substituents as near infrared donors in organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 18583–18591.
- (244) Ulrich, G.; Goeb, S.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. Chemistry at boron: Synthesis and properties of red to near-IR fluorescent dyes based on boron-substituted diisindolomethene frameworks. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4489–4505.
- (245) Ulrich, G.; Haefele, A.; Retailleau, P.; Ziessel, R. Carbonyl derivatives of boradiazaindacene via catalytic CO insertion. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5036–5048.
- (246) Li, T.-y.; Meyer, T.; Meerheim, R.; Höppner, M.; Körner, C.; Vandewal, K.; Zeika, O.; Leo, K. Aza-BODIPY dyes with heterocyclic substituents and their derivatives bearing a cyanide co-ligand: NIR donor materials for vacuum-processed solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10696–10703.
- (247) Jacobsen, J. A.; Stork, J. R.; Magde, D.; Cohen, S. M. Hydrogen-bond rigidified BODIPY dyes. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 957–962.
- (248) Kubo, Y.; Minowa, Y.; Shoda, T.; Takeshita, K. Synthesis of a new type of dibenzopyrromethene-boron complex with near-infrared absorption property. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1600–1602.
- (249) Minami, T.; Ito, S.; Nakano, M. Theoretical study of singlet fission in oligorylene. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719–2723.
- (250) Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. Synthesis and characterization of teranthene: A singlet biradical polycyclic aromatic hydrocarbon having Kekulé structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021–11023.
- (251) Ohashi, K.; Kubo, T.; Masui, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Takui, T.; Yasushi, K.; Murata, I. 4,8,12,16-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indaceno[1,2,3-*cd*:5,6,7-*c'd'*]diphenalene: A four-stage amphoteric redox system. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2018–2027.
- (252) Hu, P.; Lee, S.; Herng, T. S.; Aratani, N.; Gonçalves, T. P.; Qi, Q.; Shi, X.; Yamada, H.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. Toward tetraradicaloid: The effect of fusion mode on radical character and chemical reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1065–1077.
- (253) Nobusue, S.; Miyoshi, H.; Shimizu, A.; Hisaki, I.; Fukuda, K.; Nakano, M.; Tobe, Y. Tetra-cyclopenta[*def,jkl,pqr,vwx*]tetraphenylene: A potential tetraradicaloid hydrocarbon. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2090–2094.
- (254) George, S. R. D.; Frith, T. D. H.; Thomas, D. S.; Harper, J. B. Putting corannulene in its place. Reactivity studies comparing corannulene with other aromatic hydrocarbons. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9035–9041.
- (255) Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20- π -electron hydrocarbon with very low-energy light absorption. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076–6079.
- (256) Zhou, Q.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. Synthesis of diacetylene macrocycles derived from 1,2-diethynyl benzene derivatives: Structure and reactivity of the strained cyclic dimer. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294–1301.
- (257) Horowitz, G.; Bachet, B.; Yassar, A.; Lang, P.; Demanze, F.; Fave, J.-L.; Garnier, F. Growth and characterization of sexithiophene single crystals. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1337–1341.

- (258) Siegmund, B.; Mischok, A.; Benduhn, J.; Zeika, O.; Ullbrich, S.; Nehm, F.; Böhm, M.; Spoltore, D.; Fröb, H.; Körner, C.; Leo, K.; Vandewal, K. Organic narrowband near-infrared photodetectors based on intermolecular charge-transfer absorption. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15421.
- (259) Mischok, A.; Siegmund, B.; Ghosh, D. S.; Benduhn, J.; Spoltore, D.; Böhm, M.; Fröb, H.; Körner, C.; Leo, K.; Vandewal, K. Controlling Tamm plasmons for organic narrowband near-infrared photodetectors. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 2228–2234.
- (260) Marcus, R. A. Relation between charge transfer absorption and fluorescence spectra and the inverted region. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3078–3086.
- (261) Gould, I. R.; Noukakis, D.; Gomez-Jahn, L.; Young, R. H.; Goodman, J. L.; Farid, S. Radiative and nonradiative electron transfer in contact radical-ion pairs. *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 439–456.
- (262) Scholz, R.; Gisslén, L.; Himcinschi, C.; Vragović, I.; Calzado, E. M.; Louis, E.; San Fabián Maroto, E.; Díaz-García, M. A. Asymmetry between absorption and photoluminescence line shapes of TPD: Spectroscopic fingerprint of the twisted biphenyl core. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 315–324.
- (263) Hutsch, S.; Panhans, M.; Ortmann, F. Hopping transport approach with time-consistency and vibration-mode resolved electron-phonon couplings. *Nat. Commun.* **2019**, *eingereicht*.
- (264) Kera, S.; Ueno, N. Photoelectron spectroscopy on the charge reorganization energy and small polaron binding energy of molecular film. *J. Electron Spectrosc.* **2015**, *204*, 2–11.
- (265) Jiang, Y.; Geng, H.; Li, W.; Shuai, Z. Understanding carrier transport in organic semiconductors: Computation of charge mobility considering quantum nuclear tunneling and delocalization effects. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1477–1491.
- (266) Stein, T.; Kronik, L.; Baer, R. Prediction of charge-transfer excitations in coumarin-based dyes using a range-separated functional tuned from first principles. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244119.
- (267) Sen, K.; Crespo-Otero, R.; Weingart, O.; Thiel, W.; Barbatti, M. Interfacial states in donor-acceptor organic heterojunctions: Computational insights into thiophene-oligomer/fullerene junctions. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 533–542.
- (268) Baumeier, B.; Rohlfing, M.; Andrienko, D. Electronic excitations in push-pull oligomers and their complexes with fullerene from many-body Green's functions theory with polarizable embedding. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3104–3110.
- (269) Zheng, Z.; Tummala, N. R.; Fu, Y.-T.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. Charge-transfer states in organic solar cells: Understanding the impact of polarization, delocalization, and disorder. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18095–18102.
- (270) Aradi, B.; Hourahine, B.; Frauenheim, T. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678–5684.
- (271) Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- (272) Zhechkov, L.; Heine, T.; Patchkovskii, S.; Seifert, G.; Duarte, H. A. An efficient *a posteriori* treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 841–847.
- (273) Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.
- (274) Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511–519.
- (275) Kahle, F.-J.; Rudnick, A.; Bässler, H.; Köhler, A. How to interpret absorption and fluorescence spectra of charge transfer states in an organic solar cell. *Mater. Horiz.* **2018**, *5*, 837–848.

- (276) Schrader, M.; Körner, C.; Elschner, C.; Andrienko, D. Charge transport in amorphous and smectic mesophases of dicyanovinyl-substituted oligothiophenes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22258.
- (277) Park, J. W.; Lee, K. I.; Choi, Y.-S.; Kim, J.-H.; Jeong, D.; Kwon, Y.-N.; Park, J.-B.; Ahn, H. Y.; Park, J.-I.; Lee, H. S.; Shin, J. The prediction of hole mobility in organic semiconductors and its calibration based on the grain-boundary effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 21371–21380.
- (278) Nan, G.; Yang, X.; Wang, L.; Shuai, Z.; Zhao, Y. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 115203.
- (279) Liu, C.; Li, F.; Ma, L.-P.; Cheng, H.-M. Adv. Mater. for energy storage. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E28–E62.
- (280) Hourani, W.; Rahimi, K.; Botiz, I.; Vinzenz Koch, F. P.; Reiter, G.; Lienerth, P.; Heiser, T.; Buben-dorff, J.-L.; Simon, L. Anisotropic charge transport in large single crystals of π -conjugated organic molecules. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4774.
- (281) Krupskaya, Y.; Gibertini, M.; Marzari, N.; Morpurgo, A. F. Band-like electron transport with record-high mobility in the TCNQ family. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2453–2458.
- (282) Oganov, A. R. Crystal structure prediction: Reflections on present status and challenges. *Faraday Discuss.* **2018**, *211*, 643–660.
- (283) Jeong, J.; Park, S.; Kang, S. J.; Lee, H.; Yi, Y. Impacts of molecular orientation on the hole injection barrier reduction: CuPc/HAT-CN/graphene. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2292–2298.
- (284) Kordt, P.; Andrienko, D. Modeling of spatially correlated energetic disorder in organic semi-conductors. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 36–40.
- (285) Baumeier, B.; Stenzel, O.; Poelking, C.; Andrienko, D.; Schmidt, V. Stochastic modeling of molecular charge transport networks. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 184202.
- (286) Kobayashi, S.; Takenobu, T.; Mori, S.; Fujiwara, A.; Iwasa, Y. C₆₀ thin-film transistors with high field-effect mobility, fabricated by molecular beam deposition. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4*, 371–375.
- (287) David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Prassides, K. Structural phase transitions in the fullerene C₆₀. *EPL* **1992**, *18*, 735–736.
- (288) Wennberg, C. L.; Murtola, T.; Páll, S.; Abraham, M. J.; Hess, B.; Lindahl, E. Direct-space cor-rections enable fast and accurate Lorentz–Berthelot combination rule Lennard-Jones lattice summation. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 5737–5746.
- (289) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.
- (290) Stehr, V. Prediction of charge and energy transport in organic crystals with quantum chemical protocols employing the hopping model., Ph.D. Thesis, Universität Würzburg, 2015.
- (291) Jortner, J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860–4867.
- (292) Lin, S. H.; Chang, C. H.; Liang, K. K.; Chang, R.; Shiu, Y. J.; Zhang, J. M.; Yang, T.-S.; Hayashi, M.; Hsu, F. C. In *Advances in Chem. Phys.* Prigogine, I., Rice, S. A., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: New York, London, 2002; Vol. 121, pp 1–88.
- (293) Radke, K. S. Charge transport in organic semiconductors., MA thesis, TU Dresden, 2011.
- (294) Van den Brink, J. G. J. The Hubbard model with orbital degeneracy and in polarizable media., Ph.D. Thesis, University of Groningen, 1997, p 127.
- (295) Hesper, R.; Tjeng, L. H.; Sawatzky, G. A. Strongly reduced band gap in a correlated insulator in close proximity to a metal. *EPL* **1997**, *40*, 177–182.
- (296) Kirkpatrick, J.; Marcon, V.; Kremer, K.; Nelson, J.; Andrienko, D. Columnar mesophases of hexabenzocoronene derivatives. II. Charge carrier mobility. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 094506.

- (297) Kaiser, W.; Albes, T.; Gagliardi, A. Charge carrier mobility of disordered organic semiconductors with correlated energetic and spatial disorder. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8897–8908.
- (298) Kubař, T.; Woiczikowski, P. B.; Cuniberti, G.; Elstner, M. Efficient calculation of charge-transfer matrix elements for hole transfer in DNA. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7937–7947.
- (299) Baumeier, B.; Kirkpatrick, J.; Andrienko, D. Density-functional based determination of intermolecular charge transfer properties for large-scale morphologies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11103.
- (300) Birendra Singh, T.; Yang, H.; Plochberger, B.; Yang, L.; Sitter, H.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Characterization of highly crystalline C₆₀ thin films and their field-effect mobility. *Phys. Status Solidi B* **2007**, *244*, 3845–3848.
- (301) Lederer, J.; Kaiser, W.; Mattoni, A.; Gagliardi, A. Machine learning-based charge transport computation for pentacene. *Adv. Theory Simul.* **2019**, *2*, 1800136.
- (302) Wilkins, D. M.; Grisafi, A.; Yang, Y.; Lao, K. U.; DiStasio Jr., R. A.; Ceriotti, M. Accurate molecular polarizabilities with coupled cluster theory and machine learning. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2019**, *116*, 3401–3406.
- (303) Holmes, D.; Kumaraswamy, S.; Matzger, A. J.; Vollhardt, K. P. C. On the nature of nonplanarity in the [N]phenylenes. *Chem.: Eur. J.* **1999**, *5*, 3399–3412.
- (304) Nakamura, M.; Matsubara, R. Carrier mobility in organic thin-film transistors: Limiting factors and countermeasures. *J. Photopolym. Sci. Tec.* **2014**, *27*, 307–316.
- (305) Drummy, L. F.; Kübel, C.; Lee, D.; White, A.; Martin, D. C. Direct imaging of defect structures in pentacene nanocrystals. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 54–57.
- (306) Naab, B. D.; Zhang, S.; Vandewal, K.; Salleo, A.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Bao, Z. Effective solution- and vacuum-processed n-doping by dimers of benzimidazoline radicals. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4268–4272.
- (307) Salzmann, I.; Duhm, S.; Opitz, R.; Johnson, R. L.; Rabe, J. P.; Koch, N. Structural and electronic properties of pentacene-fullerene heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 114518.
- (308) Li, Y.; Heng, W.-K.; Lee, B. S.; Aratani, N.; Zafra, J. L.; Bao, N.; Lee, R.; Sung, Y. M.; Sun, Z.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; López Navarrete, J. T.; Kim, D.; Osuka, A.; Casado, J.; Ding, J.; Wu, J. Kinetically blocked stable heptazethrene and octazethrene: Closed-shell or open-shell in the ground state? *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14913–14922.
- (309) Ishida, M.; Shin, J.-Y.; Lim, J. M.; Lee, B. S.; Yoon, M.-C.; Koide, T.; Sessler, J. L.; Osuka, A.; Kim, D. Neutral radical and singlet biradical forms of *meso*-free, -keto, and -diketo hexaphyrins(1.1.1.1.1.1): Effects on aromaticity and photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15533–15544.
- (310) Allan, M. Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy. *J. Electron Spectrosc.* **1989**, *48*, 219–351.
- (311) Schiedt, J.; Weinkauff, R. Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions: Anthracene and the anthracene-H₂O cluster. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 201–205.
- (312) Burgos, J.; Pope, M.; Swenberg, C. E.; Alfano, R. R. Heterofission in pentacene-doped tetracene single crystals. *Phys. Status Solidi B* **1977**, *83*, 249–256.
- (313) Kubo, T.; Shimizu, A.; Uruichi, M.; Yakushi, K.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. Singlet biradical character of phenalenyl-based Kekulé hydrocarbon with naphthoquinoid structure. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 81–84.
- (314) Koide, T.; Furukawa, K.; Shinokubo, H.; Shin, J.-Y.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A. A stable non-Kekulé singlet biradicaloid from *meso*-free 5,10,20,25-tetrakis(pentafluorophenyl)-substituted [26]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1). *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7246–7247.

- (315) Ravat, P.; Baumgarten, M. "Tschitschibabin type biradicals": Benzenoid or quinoid? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 983–991.
- (316) Das, S.; Lee, S.; Son, M.; Zhu, X.; Zhang, W.; Zheng, B.; Hu, P.; Zeng, Z.; Sun, Z.; Zeng, W.; Li, R.-W.; Huang, K.-W.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J. *para*-Quinodimethane-bridged perylene dimers and pericondensed quaterrylenes: The effect of the fusion mode on the ground states and physical properties. *Chem.: Eur. J.* **2014**, *20*, 11410–11420.
- (317) Su, Y.; Wang, X.; Zheng, X.; Zhang, Z.; Song, Y.; Sui, Y.; Li, Y.; Wang, X. Tuning ground states of bis(triarylamine) dications: From a closed-shell singlet to a diradicaloid with an excited triplet state. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2857–2861.

Danksagung

Diese Dissertationsschrift ist das Kondensat einer Vielzahl spannender, frustrierender und lustiger Diskussionen mit einer Vielzahl von Kolleg*innen, die mir über die Jahre nicht nur geholfen haben, meiner Liebe zur Wissenschaft und zur Dechiffrierung der vielfältigen Phänomene organischer Materialien nachgehen zu können, sondern – und das ist mein großes Glück – zu Wegbegleiter*innen und Freund*innen geworden sind. Und so lang der bisherige Weg war, so vielfältig sind die Menschen, die ihn mit mir gegangen sind, und so unmöglich ist es, sie alle hier zu erwähnen. Darum möchte ich mich auf die Menschen konzentrieren, die zu den in dieser Arbeit diskutierten Kapiteln beigetragen haben.

Alle Studien starteten gleich: Mit spannenden experimentellen Daten, die man allein auf der Grundlage experimenteller Studien nicht oder nur schwer verstehen kann. Und so möchte ich den vielen Experimentator*innen danken, welche mir den Stoff für diese Simulationsstudien geliefert haben und welche über die vielfältigen intensiven Diskussionen zu einem Erkenntnisgewinn zur Funktionsweise organischer Materialien beigetragen haben. Koen Vandewal und Johannes Benduhn, wie kann Experiment und Theorie besser Hand-in-Hand gehen als bei unserer Zusammenarbeit zu der spannenden und immer noch spannend bleibenden Beforschung der Ladungstransferabsorption? Olaf Zeika und Melanie Lorenz-Rothe, wie viele BODIPYs haben wir eigentlich über die Jahre diskutiert, untersucht und wieder verworfen, weil sie entweder keine besseren Eigenschaften liefern oder nicht synthetisierbar sind? Reinhard Berger und Marcus Richter, wie lange haben wir zusammengesessen und diskutiert, ob die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Benzoisindol-Grundgerüst geschlossenschalig oder offenschalig sind? Euch allen gebührt mein großer Dank für interessante Projekte, ein angenehmes Miteinander und dafür, immer eine gemeinsame (Fach-) Sprache gefunden zu haben.

Doch was wäre ein Theoretiker ohne seine Mittheoretiker*innen zum Diskutieren von Effekten und Modellen, zum Kaffee (und gern auch Kuchen) Konsumieren oder zum Motivieren? Michel Panhans und Sebastian Hutsch, es macht einfach Freude, mit euch organische Halbleiter zu beforschen. Reinhard Scholz, mit niemandem schaue ich lieber stundenlang auf Bilder von Grenzorbitalen. Arezoo Dianat und Rafael Gutierrez, nie lagen Humor und Arbeit so nah beieinander wie mit euch beiden. Doch allen voran gilt mein Dank Frank Ortmann. Wenn ich zurückschaue, wo wir einst starteten, und dann vergleiche, wo wir heute, einige tolle Publikationen später, stehen, dann macht mich das stolz und dann habe ich umso mehr Lust auf die Projekte, die noch kommen. Aber darum geht es gar nicht. Viel wichtiger finde ich die jahrelange vertrauensvolle und schöne Arbeit an deiner Seite, die mich zu dem Wissenschaftler gemacht hat, der ich heute bin.

Gianaurelio Cuniberti, auch dir gebührt mein Dank für dein immer wieder neu in mich gelegtes Vertrauen. Ich weiß, die ersten Jahre waren nicht so fruchtbar, wie gewünscht. Doch sie haben mir erlaubt, die methodische Expertise aufzubauen, die es braucht, um die vielen Projekte zu realisieren, die im Rahmen meiner Promotionszeit anstanden. Und trotzdem hast du mir erlaubt, mich in der Lehre auszutoben und die nächsten Generationen von Wissenschaftler*innen zu fördern. Danken möchte ich auch Sebastian Reineke für die Übernahme der Position des Drittgutachters.

Und hinter den Kulissen der Forschungsarbeiten wären all die Untersuchungen nicht ohne die vielzähligen Rechenstunden auf den Hochleistungsrechnern des ZIHs durchführbar gewesen. Danke auch für die schnellen Hilfestellungen und Korrekturen, wenn einmal etwas nicht wie gewünscht lief, und für die Geduld, wenn meine Dateien das /scratch überfrachteten.

Auch möchte ich der Heinrich-Böll-Stiftung und dem cfaed für die Finanzierung meiner Stellen danken.

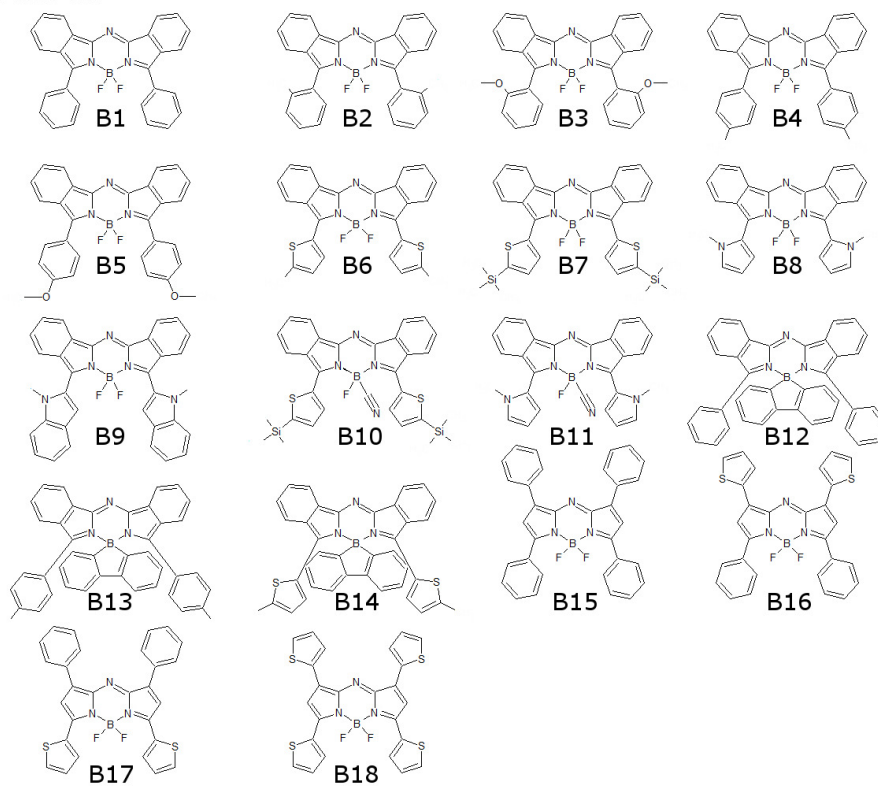
Mit diesem Forschungsumfeld in den letzten Jahren zu arbeiten, das war und ist ein wirklich großes Privileg.

Ein noch größeres Privileg ist es aber, dich, Frau mittlerweile Dr. Sonja Schellhammer zu kennen, mit dir meine Tage zu verbringen und mit dir über die Höhen und Tiefen der Wissenschaft zu reden. Ich weiß, weiche Materie war nie deine Leidenschaft und Orbitale von BODIPYs nur bunte Ritterrüstungen, aber auch diese Arbeit wäre ohne dich nie so geworden (weil wohl niemals abgeschlossen). Insgesamt gebührt meiner ganzen Familie, meinen Freund*innen und den Multiplikator*innen und Kolleg*innen vom ZfW und ZLSB mein Dank – nicht nur für die steten Erinnerungen, die Dissertationsschrift endlich fertigzustellen.

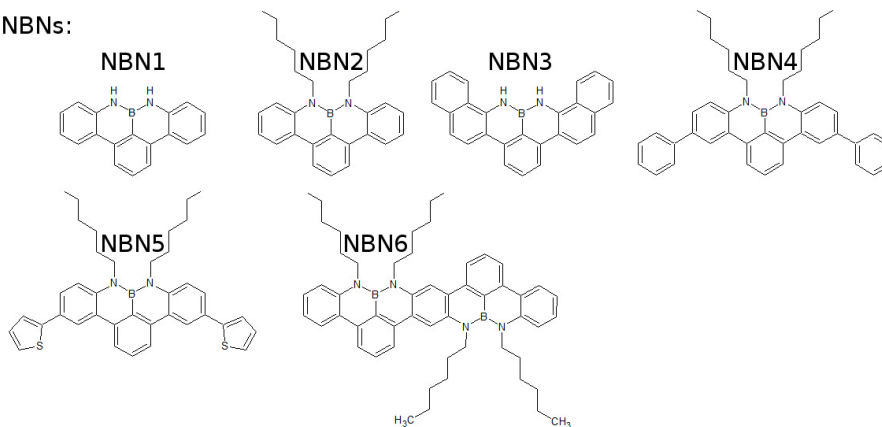
Zu guter Letzt danke ich Gott für all diese Privilegien und die Möglichkeit, mit Menschen, die mir am Herzen liegen, etwas zu machen, das mir am Herzen liegt. Das können leider nicht viele behaupten.

Anhang

BODIPYs:



NBNs:



polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzoisindol-Grundgerüst

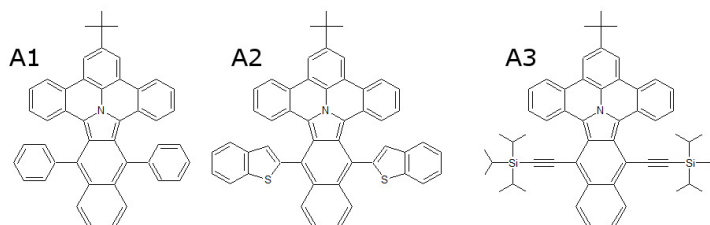


Abb. A1. Molekülauswahl für die Testrechnungen zur Reproduktion von CV-Resultaten von IP und EA.

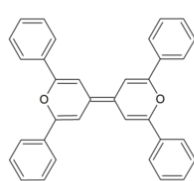
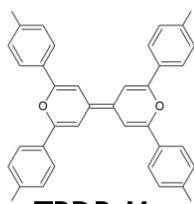
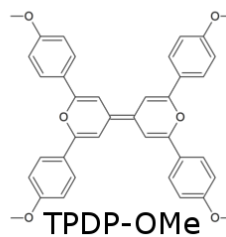
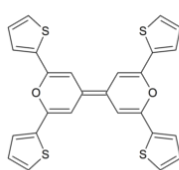
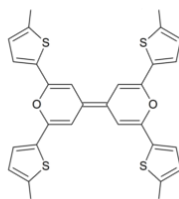
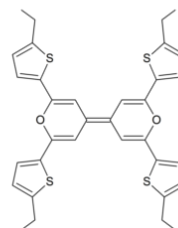
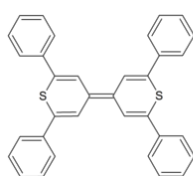
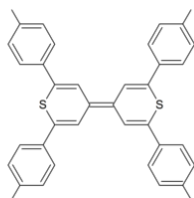
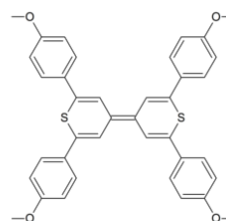
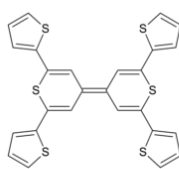
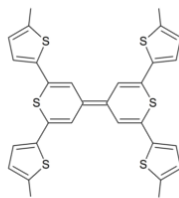
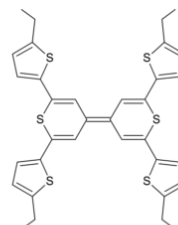
Tetraphenyldipyranylidene:**TPDP****TPDP-Me****TPDP-OMe****Tetrathiophendipyranylidene:****TTDP****TTDP-Me****TTDP-Eth****Tetraphenyldithiopyranylidene:****TPDTP****TPDTP-Me****TPDTP-OMe****Tetrathiophendithiopyranylidene:****TTDTP****TTDTP-Me****TTDTP-Eth**

Abb. A2. Fortsetzung der Molekülauswahl für die Testrechnungen zur Reproduktion von CV-Resultaten von IP und EA.

Tabelle A1. Bestimmung von IP und EA in Umgebung von Dichloromethan ($\varepsilon_r = 9,1$) im Vergleich zu experimentellen CV-Werten für ausgewählte BODIPYs, NBNs und Benzoisindole (vgl. Abb. A1) und in Umgebung von Dimethylformamid ($\varepsilon_r = 37,219$) für die in Abb. A2 dargestellten Moleküle. Alle Rechnungen mit M06-2X/ cc-pVTZ. Alle Werte in eV.

Molekül	P	Λ_+	Λ_-	IP_{CV}^{sim}	EA_{CV}^{sim}	IP_{CV}^{exp}	EA_{CV}^{exp}
B1	1,31	0,14	0,22	5,15	3,63	5,22 [189]	3,65 [189]
B2	1,25	0,27	0,25	5,28	3,50	5,28 [189]	3,60 [189]
B3	1,23	0,22	0,24	5,01	3,33	5,20 [189]	3,60 [189]
B4	1,27	0,16	0,21	5,06	3,53	5,16 [189]	3,63 [189]
B5	1,22	0,23	0,22	4,94	3,42	5,09 [189]	3,60 [189]
B6	1,26	0,19	0,15	4,90	3,60	4,96 [189]	3,70 [189]
B7	1,14	0,23	0,22	5,03	3,62	5,04 [5]	3,81 [5]
B8	1,28	0,26	0,24	4,82	3,48	4,91 [5]	3,67 [5]
B9	1,22	0,22	0,18	5,01	3,72	5,07 [5]	3,78 [5]
B10	1,19	0,21	0,21	5,30	3,93	5,13 [5]	3,84 [5]
B11	1,26	0,27	0,32	5,00	3,67	5,00 [5]	3,74 [5]
B12	1,16	0,18	0,24	5,20	3,29	5,13 [3]	3,40 [3]
B13	1,15	0,20	0,22	5,11	3,24	5,06 [3]	3,43 [3]
B14	1,13	0,29	0,21	5,04	3,34	4,99 [3]	3,48 [3]
B15	1,22	0,22	0,22	5,69	3,89	5,68 [187]	4,01 [187]
B16	1,26	0,23	0,18	5,59	3,98	5,50 [188]	3,92 [188]
B17	1,24	0,25	0,22	5,44	3,88	5,46 [188]	4,02 [188]
B18	1,27	0,25	0,18	5,37	3,97	5,25 [188]	3,94 [188]
NBN1	1,51	0,13	0,20	5,63	1,51	5,31 [9]	-
NBN2	1,24	0,13	0,22	5,70	1,28	5,36 [9]	-
NBN3	1,34	0,11	0,17	5,42	1,59	5,06 [9]	-
NBN4	1,10	0,12	0,23	5,65	1,34	5,32 [9]	-
NBN5	1,10	0,18	0,21	5,61	1,42	5,26 [9]	-
NBN6	1,00	0,21	0,23	5,32	1,56	4,99 [9]	-
A1	1,12	0,12	0,22	4,66	2,19	4,62 [13]	-
A2	1,08	0,13	0,26	4,78	2,47	4,69 [13]	-
A3	0,97	0,14	0,28	4,91	2,68	4,73 [13]	-
TPDP	1,35	0,29	0,32	4,27	2,17	4,52 [18]	-
TPDP-Me	1,26	0,29	0,30	4,16	1,96	4,50 [18]	-
TPDP-OMe	1,24	0,35	0,34	4,00	1,77	4,41 [190]	-
TTDP	1,37	0,29	0,21	4,26	2,38	4,53 [18]	-
TTDP-Me	1,29	0,30	0,20	4,09	2,16	4,43 [18]	-
TTDP-Eth	1,26	0,30	0,20	4,08	2,13	4,44 [190]	-
TPDTP	1,30	0,29	0,46	4,41	2,49	4,58 [18]	-
TPDTP-Me	1,24	0,28	0,55	4,29	2,32	4,55 [18]	-
TPDTP-OMe	1,21	0,33	0,56	4,14	2,15	4,38 [190]	-
TTDTP	1,35	0,27	0,40	4,43	2,78	4,57 [18]	-
TTDTP-Me	1,26	0,36	0,37	4,26	2,59	4,60 [18]	-
TTDTP-Eth	1,23	0,36	0,36	4,27	2,57	4,57 [190]	-

Tabelle A2. Bestimmung von IP_+ in Umgebung von Dimethylformamid ($\epsilon_r = 37,219$) für eine Auswahl der in Abb. A2 dargestellten Moleküle. Alle Rechnungen mit M06-2X/cc-pVTZ. Alle Werte in eV.

Molekül	P	Λ_{++}	IP_{+CV}^{sim}	IP_{+CV}^{exp}
TPDP	1,35	0,63	4,78	4,80 [18]
TPDP-Me	1,26	0,63	4,73	4,79 [18]
TTDP	1,37	0,55	4,59	4,77 [18]
TTDP-Me	1,29	0,53	4,44	4,73 [18]
TPDTP	1,30	0,53	4,89	4,72 [18]
TPDTP-Me	1,24	0,62	4,80	4,71 [18]
TTDTP	1,35	0,46	4,56	4,66 [18]
TTDTP-Me	1,26	0,46	4,53	4,68 [18]

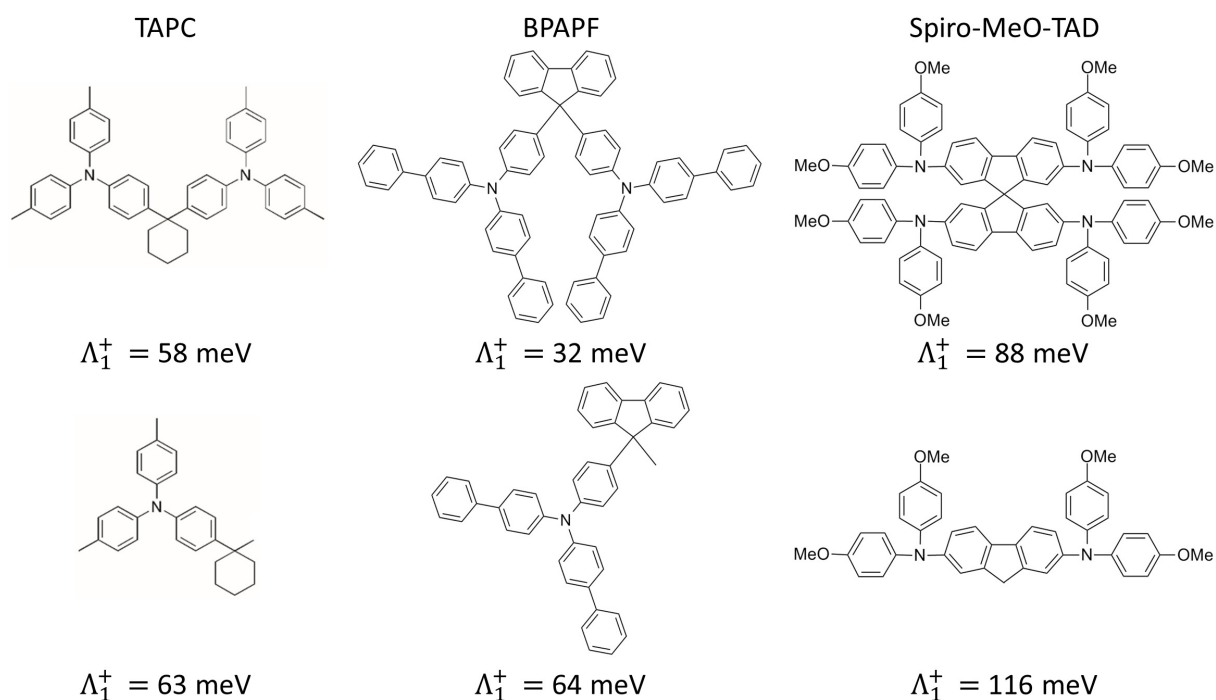
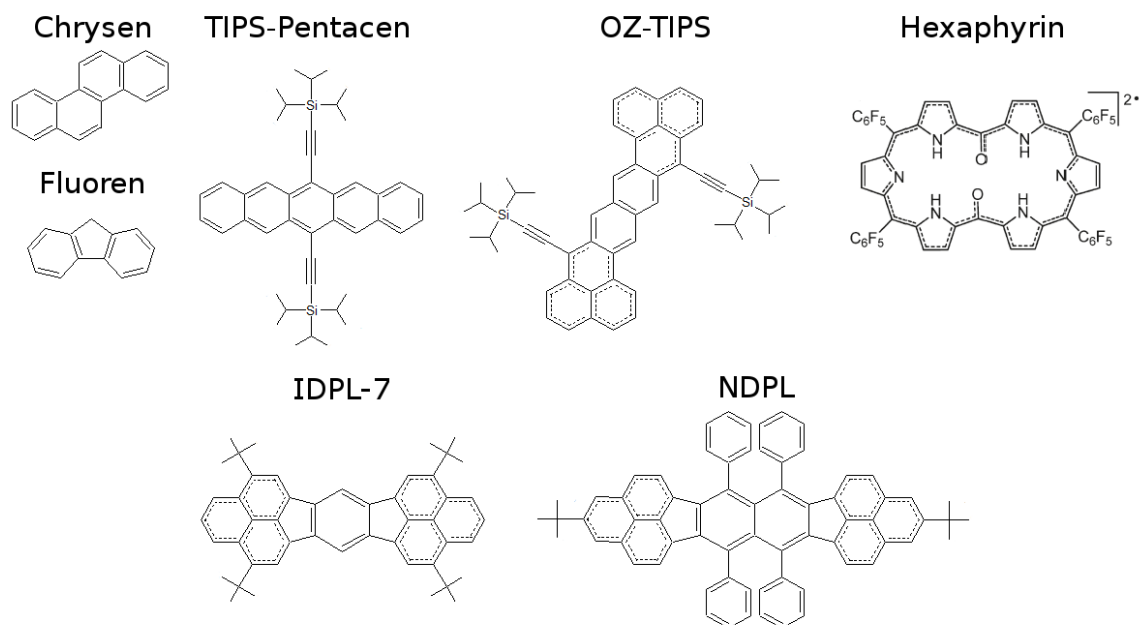


Abb. A3. Relaxierungsenergien ausgewählter Mixed-Valenz-Moleküle berechnet für das volle Molekül oder Molekülfragmente. Die Überschätzung der Orbitaldelokalisation durch B3LYP kann durch die Berechnung der Reorganisationsenergie für entsprechende Molekülfragmente, auf denen die Ladungsträger lokalisiert vorliegen, korrigiert werden. Während die Reduktion der Molekülstruktur für TAPC kaum Einfluss auf die Relaxierungsenergie hat, kommt es für BPAPF zu einer Verdoppelung des Wertes [10].

A



B

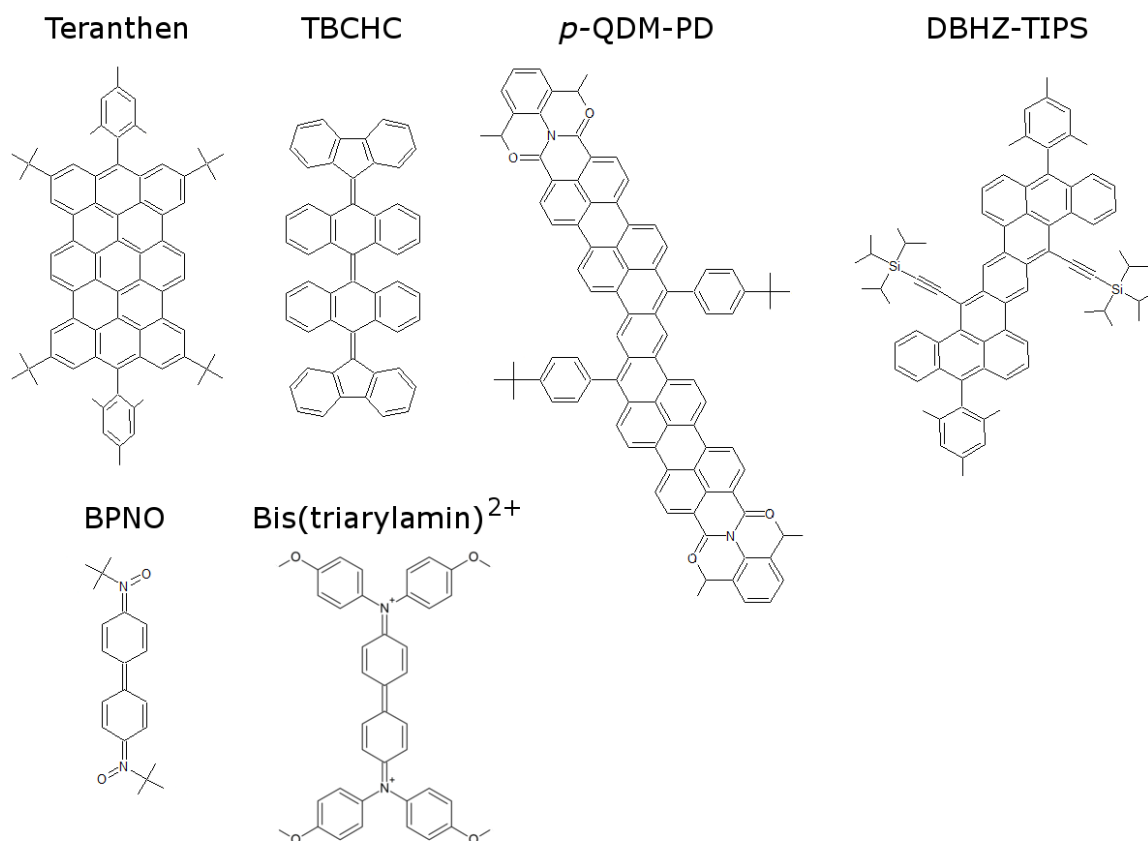


Abb. A4. Molekülauswahl für die Testrechnungen zur Beschreibung offenschaliger Moleküle. Außer für Hexaphyrin sind geschlossenschalige Konfigurationen dargestellt. Der diradikalische Charakter y_0 wurde für Moleküle (A) und der Singulett-Triplett-Abstand E_{ST} für Moleküle (A) und (B) bestimmt.

Tabelle A3. Diradikalischer Charakter y_0 der Moleküle in Abb. A4A berechnet mit unterschiedlichen methodischen Ansätzen im Vergleich zu experimentellen Resultaten. Basissatz jeweils 6-31G** außer für CASSCF(2,2) (6-31G).

Molekül	UHF	UB3LYP	UCAM-B3LYP	CASSCF(2,2)	Experiment
Naphthalen	0,05	0,00	0,00	0,03	0,02 [217]
Anthracen	0,15	0,00	0,00	0,07	0,06 [217]
Chrysen	0,08	0,00	0,00	0,05	0,04 [217]
Fluoren	0,03	0,00	0,00	0,04	0,04 [217]
TIPS-Pentacen	0,48	0,00	0,05	0,11	0,15 [217]
IDPL	0,76	0,36	0,39	0,27	0,34 [217]
NDPL	0,86	0,57	0,62	0,47	0,43 [217]
OZ-TIPS	0,73	0,46	0,43	0,21	0,56 [308]
Hexaphyrin	0,84	0,59	0,67	0,65	0,63 [309]
<i>RMSD</i>	0,25	0,08	0,09	0,12 ¹	

¹ *RMSD* würde ohne die starke Abweichung für OZ-TIPS 0,03 betragen.

*Tabelle A4. Adiabatischer Singulett-Triplett-Abstand ΔE_{ST} der Moleküle in Abb. A4 berechnet mit UCAM-B3LYP/6-311G** im Vergleich zu experimentellen Resultaten. ΔE_{ST} wurde für Moleküle mit dominanter Spin-Kontamination durch den ersten Triplett-Zustand entsprechend Gleichung (3.20) korrigiert. Alle Werte in eV.*

Molekül	ΔE_{ST}^{sim}	ΔE_{ST}^{exp}	Experiment
Naphthalen	2,72	3,00 [310]	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie in Gasphase
Anthracen	1,87	1,87 [311]	Photoelektronenspektroskopie in Gasphase
Chrysen	2,65	2,46 [217]	?
Fluoren	3,14	2,93 [217]	?
TIPS-Pentacen	0,89	0,86 [312]	Fluoreszenzspektroskopie für mit Pentacen dotierte Tetra-cen-kristalle
IDPL	0,14	0,21 [251]	Festkörper-ESR-Experiment
NDPL	0,06	0,16 [313]	SQUID Magnetometrie
OZ-TIPS	0,21	0,17 [308]	SQUID Magnetometrie
Hexaphyrin	0,02	0,11 [314]	SQUID Magnetometrie
BPNO	0,03	0,22 [315]	SQUID Magnetometrie
TBCHC	0,00	0,01 [229]	SQUID Magnetometrie
<i>p</i> -QDM-PD	0,19	0,13 [316]	SQUID Magnetometrie
Bis(triarylamin) ²⁺	0,04	0,12 [317]	SQUID Magnetometrie
Teranthen	0,15	0,17 [250]	SQUID Magnetometrie
DBHZ	0,14	0,16 [219]	SQUID Magnetometrie
<i>RMSD</i>	0,12		

Tabelle A5. Relaxierungsenergien von Donator-Akzeptor-Komplexen (Moleküle aus Abb. 4.2 in Kombination mit C_{60}) basierend auf Einzelmolekülsimulationen (Λ_{DA}^{sim} unkorrigiert, Λ_D^{QM} hochenergetischer Anteil des Donators, $\Lambda_{DA}'^{sim}$ korrigiert um den hochenergetischen Beitrag), EQE-Messungen (Λ_{DA}^{exp}) und dem in Abschnitt 4.3 dargestellten MD-basierten Ansatz (Λ_{DA}^{MD}). Alle Werte in meV. Experimentelle Werte aus Ref. [10]. Die angegebenen Unsicherheiten ergeben sich aus den Fitparametern.

Molekül	Λ_{DA}^{sim}	Λ_D^{QM}	$\Lambda_{DA}'^{sim}$	Λ_{DA}^{exp}	Λ_{DA}^{MD}
2-TNATA	304	24	210	417 ± 13	341 ± 116
4P-TPD	191	10	111	187 ± 13	199 ± 93
α -6T	269	74	125	282 ± 14	-
BP18a	192	40	82	125 ± 4	-
BDTA-BT	486	49	367	573 ± 33	-
BDTA-DTP	560	29	461	566 ± 66	-
BF-DPB	215	18	127	202 ± 6	214 ± 97
BPAPF	173	9	94	175 ± 10	181 ± 89
DH4T	282	98	114	234 ± 13	-
DH6T	265	80	115	281 ± 19	-
DMFL-NPD	287	31	186	230 ± 5	201 ± 97
MeO-TPD	224	41	113	193 ± 8	241 ± 89
m-MTDATA	340	26	244	415 ± 7	431 ± 128
P4-Ph4-DIP	171	48	60	103 ± 4	95 ± 81
Rubren	198	51	77	80 ± 3	92 ± 81
Spiro-MeO-TAD	225	45	110	258 ± 13	334 ± 116
Spiro-MeO-TPD	215	44	101	232 ± 12	239 ± 104
TAPC	172	13	89	159 ± 6	157 ± 85
TCTA	238	15	153	199 ± 13	217 ± 97
TPDP	252	105	77	164 ± 5	-

Tabelle A6. CT-Energien und CT-Band-Absorptionsmaxima von Donator-Akzeptor-Komplexen (Moleküle aus Abb. 4.2 in Kombination mit C_{60}) basierend auf Absorptionsexperimenten und dem in Abschnitt 4.3 dargestellten MD-basierten Ansatz. Alle Werte in meV. Experimentelle Werte aus Ref. [10]. Die angegebenen Unsicherheiten ergeben sich aus den Fitparametern.

Molekül	E_{\max}^{exp}	E_{\max}^{MD}	$E_{\text{CT}}^{\text{exp}}$	$E_{\text{CT}}^{\text{MD}}$
2-TNATA	1428 ± 14	1890 ± 50	1011 ± 1	1540 ± 170
4P-TPD	1763 ± 17	2200 ± 50	1576 ± 4	2000 ± 140
BF-DPB	1544 ± 8	2000 ± 50	1342 ± 2	1790 ± 150
BPAPF	1723 ± 13	2070 ± 50	1548 ± 3	1890 ± 140
DMFL-NPD	1502 ± 7	1870 ± 50	1272 ± 2	1670 ± 150
MeO-TPD	1388 ± 10	1720 ± 50	1192 ± 2	1480 ± 140
m-MTDATA	1381 ± 8	1730 ± 50	966 ± 1	1300 ± 180
P4-Ph4-DIP	1711 ± 5	2070 ± 50	1608 ± 1	1980 ± 130
Rubren	1544 ± 4	1780 ± 50	1464 ± 1	1690 ± 130
Spiro-MeO-TAD	1407 ± 16	1750 ± 50	1149 ± 3	1420 ± 170
Spiro-MeO-TPD	1364 ± 15	1690 ± 50	1132 ± 3	1450 ± 150
TAPC	1607 ± 7	2050 ± 50	1448 ± 1	1900 ± 140
TCTA	1706 ± 18	2220 ± 50	1507 ± 5	2000 ± 150